

MARIUSZ OLEKSY<sup>1),\*</sup>, RAFAŁ OLIWA<sup>1)</sup>, BARBARA ZAWIŁA<sup>1)</sup>, GRZEGORZ BUDZIK<sup>2)</sup>

## Kompozycje poliuretanowe do szybkiego prototypowania zawierające bentonity modyfikowane silseskwioksanami

**Streszczenie** — Wytwarzano kompozyty lanej żywicy poliuretanowej (PUR) napełnianej bentonitami modyfikowanymi silseskwioksanami (POSS). Badano wpływ ilości i rodzaju dodanego do żywicy modyfikowanego bentonitu oraz typu stosowanej żywicy na właściwości mechaniczne oraz przetwórcze kompozytów z udziałem 1,5–4,5 % mas. nanonapełniacza. Stwierdzono, że dodatek do żywicy poliuretanowej modyfikowanych bentonitów spowodował wzrost wytrzymałości na rozciąganie o 40 % i udarowości wg Charpy'ego o 70 %, pogorszeniu natomiast uległa twardość wg Rockwella, o 18 %. Kompozyty wykazywały typowe cechy nanokompozytów polimerowych modyfikowanych glinokrzemianami, z charakterystyczną morfologią drobnopłytkową kruchych przełomów, obserwowaną za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Na dyfraktogramie WAXS stwierdzono zanik pików odpowiadającego odstępowi między płytkami modyfikowanego bentonitu.

**Słowa kluczowe:** żywica poliuretanowa, silseskwioksany, POSS, gliny smektyczne, organogliny, bentonity, montmorylonit, nanokompozyty, właściwości mechaniczne.

### POLYURETHANE COMPOSITIONS FOR RAPID PROTOTYPING CONTAINING BENTONITES MODIFIED WITH SILSESQUOXANES

**Summary** — Cast polyurethane resins (PUR) filled with bentonites modified with silsesquioxanes (POSS) were prepared. The effect of amount and type of modified bentonites as well as the type of resin used on mechanical and processing properties of composites containing 1,5–4,5 wt. % nano-filler was studied. The addition of modified bentonites to the polyurethane resin resulted in the increase of tensile strength by 40 % and Charpy impact resistance by 70 %, however, the decrease in Rockwell hardness by 18 % was found. The structure of the composites resembled that of typical aluminosilicate clay/polymer nanocomposites with fine platelets morphology of brittle fractures observed by scanning electron microscopy (SEM) and the disappearance of the peak corresponding to the distance between bentonite platelets in WAXS diffractogram.

**Keywords:** polyurethane resin, silsesquioxanes, POSS, smectite clays, organoclays, bentonites, montmorillonite, nanocomposites, mechanical properties.

### WSTĘP

Stały rozwój materiałów kompozytowych, w tym nanokompozytów wiąże się z poszukiwaniem coraz lepszych modyfikatorów o unikatowych właściwościach użytkowych, poprawiających odporność na płomień oraz stabilność termiczną kompozytu nawet wówczas, gdy ich dodatek jest niewielki. Obok znanych antypirenów na uwagę zasługują poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany (POSS), materiały interesujące ze wzglę-

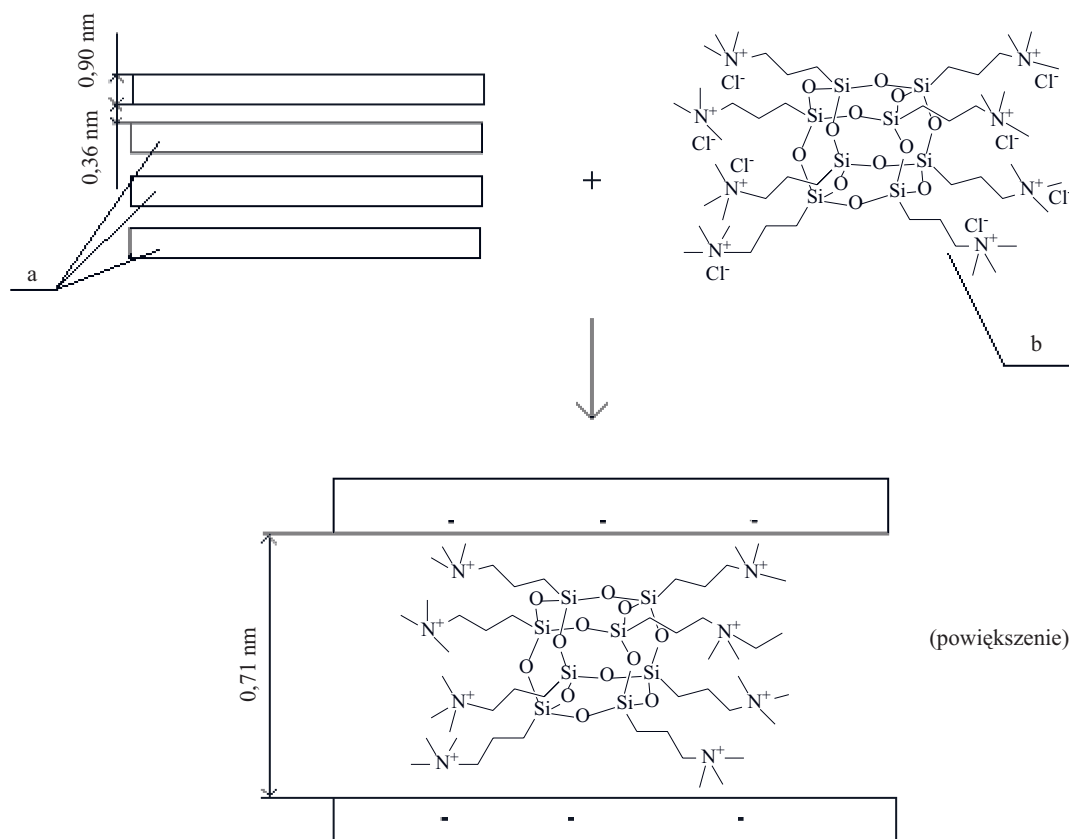
du na obecność w makrocząsteczce nieorganicznego rdzenia tlenowo-krzemowego oraz organicznych grup funkcyjnych znajdujących się w narożach niewielkiego (ok. 0,5 nm) poliedru (najczęściej sześcianu), jak również mały rozmiar całej cząsteczki, wraz z podstawnikami wynoszący 1–3 nm. Istotnym ograniczeniem stosowania tych związków jest ich stosunkowo wysoka cena. Jedną z możliwości zmniejszenia kosztu ich użycia stanowi wykorzystanie pochodnych POSS z podstawnikami amoniowymi jako modyfikatorów glinokrzemianów, dodawanych następnie w charakterze nanonapełniaczy do polimerów (rys. 1) [1]. Należy nadmienić, że pochodne POSS z przeciwnym amoniowym często są stosowane jako półprodukty w procesie otrzymywania funkcjonalizowanych silseskwioksanów [2].

Podstawową zaletą glinokrzemianów modyfikowanych solami silseskwioksanów jest duża termostabilność związana ze stosunkowo wysoką temperaturą rozkładu

<sup>1)</sup> Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

<sup>2)</sup> Politechnika Rzeszowska, Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa, Katedra Konstrukcji Maszyn, ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

<sup>\*</sup> Autor do korespondencji; e-mail: molek@prz.edu.pl



Rys. 1. Schemat modyfikacji bentonitu za pomocą POSS z podstawnikami amoniowymi, na podstawie Ding-Ru Yei i współpr. [1], a — płytki glinokrzemianu, b — pochodna amoniowa POSS

Fig. 1. Scheme of the procedure of bentonite modification with ammonium derivatives of POSS, according to Ding-Ru Yei et al. [1], a — aluminosilicate platelets, b — ammonium derivative of POSS

modyfikatora, przekraczającą zwykle 300 °C. W ostatnich latach pojawiły się prace [3–9], opisujące badania w których modyfikatorem montmorylonitów były oligomeryczne silseskwioxany z podstawnikami amoniowymi. Modyfikowane w taki sposób glinokrzemiany zastosowano do otrzymania nanokompozytów wybranych polimerów: polilaktydu [5], poliamidu 12 [5], poli(tereftalanu butylenu) [6], żywic epoksydowych [7], polistyrenu [8, 9] i innych [10].

W licznych pracach potwierdzono, że organofilizacja warstwowych glinokrzemianów poprawia ich mieszalność z żywicami syntetycznymi: nienasyconymi poliesterami [11], poliuretanami [12] i epoksydami [13], a otrzymane przy ich użyciu kompozyty mają wyraźnie lepsze właściwości użytkowe. Nasze wcześniejsze doświadczenia w zakresie otrzymywania nanokompozytów na osnowie żywic syntetycznych oraz metod szybkiego prototypowania [14, 15] skłoniły nas do podjęcia badań nad zastosowaniem bentonitów modyfikowanych amoniowymi pochodnymi silseskwioxanów do napełniania handlowych żywic poliuretanowych, wykorzystywanych w technikach szybkiego prototypowania.

Celem niniejszego artykułu było otrzymanie kompozytów na osnowie dwuskładnikowych żywic poliuretanowych wykorzystywanych w technikach RP, z dodatkiem bentonitów modyfikowanych POSS, o ulepszonych

właściami wytrzymałościowymi i użytkowymi (np. stabilności wymiarowej odlewów), a także zbadanie wpływu budowy modyfikatora na właściwości otrzymywanych kompozytów.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

— Bentonit Wyoming (BW), dostarczony przez firmę CETCO-Poland.

— Wybrane pochodne amoniowe silseskwioxanów (POSS1 i POSS2, tabela 1), dostarczone przez zespół prof. Bogdana Marciniaka z Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu.

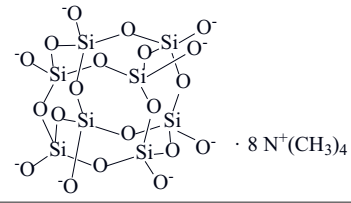
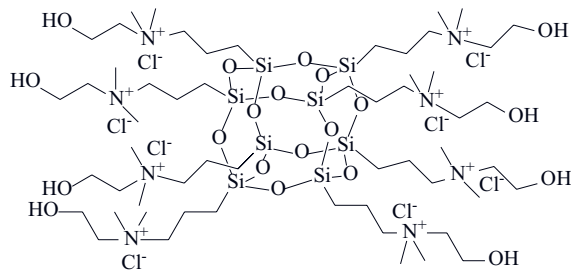
— Dwuskładnikowe żywice poliuretanowe (poliol i diizocyjanian, TDI, oznaczone jako PUR): RenPIM-VG 5234, RenPIM-VG 5286, RenPIM-VG 5287, RenCast FC55, stosowane do odlewania próżniowego, produkcji firmy „HUNTSMAN” (USA), dostarczone przez firmę „MILAR”.

### Modyfikacja bentonitów amoniowymi solami POSS

Modyfikację glin smektycznych za pomocą amoniowych pochodnych POSS prowadzono metodą opisaną

T a b e l a 1. Nazwy i wzory silseskwioxanów stosowanych do modyfikacji bentonitu

T a b l e 1. Silsesquioxanes used for bentonite modification

Symbol	Wzór chemiczny	Nazwa chemiczna
POSS1		oktakis(tetrametyloamonium) silseskwioxan
POSS2		oktachlorek oktakis[3-(N-(hydroksyetylo)-dimetyloamino)propylo] silseskwioxan

w [16]. Polegała ona na wprowadzeniu wodnych roztworów POSS1 lub POSS2 do 8-proc. zawiesiny bentonitu w wodzie, intensywnym mieszaniu w podwyższonej temperaturze, następnie odsączeniu, odmyciu i wysuszeniu produktu. Zmodyfikowany w ten sposób bentonit rozdrabniano i przesiewano na sicie o wymiarach oczek 0,065 mm.

### Przygotowanie kompozytów

Przygotowywano mieszaniny żywic poliuretanowych: RenPIM-VG 5234, RenPIM-VG 5286, RenPIM-VG 5287, RenCast FC55, zawierające: 0,0; 1,5; 3,0 i 4,5 % mas. bentonitu BW modyfikowanego POSS1 (BWS1) lub POSS2 (BWS2). Składnik polioliowy wstępnie mieszano z nanonapełniaczem za pomocą wolnoobrotowego mieszadła mechanicznego z szybkością obrotową 500 min<sup>-1</sup>, a następnie mieszaninę umieszczano na 15 min w mieszalniku ultradźwiękowym ogrzonym do temp. 50 °C, po czym homogenizowano w szybkoobrotowym mikserze z płaszczem termostatującym, również w temp. 50 °C. Homogenizację prowadzono mieszadłem turbinowym z wirnikiem o średnicy 50 mm z szybkością obrotową 5000 min<sup>-1</sup>. Po upływie 30 min homogenizacji w mikserze mieszaninę ucierano w szybkoobrotowym homogenizatorze, zapewniającym szybkość ścinania rzędu 10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Czas trwania tej operacji wynosił 15 min. Tak przygotowany składnik polioliowy przechowywano w temp. ok. 4 °C do chwili odlewania. Wytworzone kompozycje nie wykazywały skłonności do sedymentacji napełniacza w ciągu całego, 3-miesięcznego okresu prowadzenia badań.

### Otrzymywanie kształtek kompozytów do badań wytrzymałościowych

Do polioliu zawierającego określoną ilość wytypowanego napełniacza BWS1 lub BWS2 dodawano odpowied-

nią ilość diizocyanianu (zgodną z zaleceniami producenta, tabela 2 i opisaną w [12]) i mieszano. Następnie kompozycję odpowietrzano i w temperaturze pokojowej odlewano do form silikonowych przygotowanych zgodnie z normą ISO 527-1:1998, w laboratoryjnej komorze próżniowej VAKUUM UHG 400 (Firmy Schuechtl, Niemcy). Kształtki dodatkowo utwardzono w temp. 80 °C przez 2 h, zgodnie z zaleceniami producenta PUR.

T a b e l a 2. Zalecane przez producenta ilości mieszanych ze sobą składników żywic poliuretanowych (PUR) oraz ich gęstości [17, 18]

T a b l e 2. The composition of polyurethane resins (PUR) and components density as recommended by supplier [17, 18]

Typ żywicy poliuretanowej	Rodzaj składnika	Udział w mieszaninie cz. mas.	Gęstość g/cm <sup>3</sup>
RenPIM-VG 5234	diizocyanian	100	1,10
	poliol	30	1,10
RenPIM-VG 5286	diizocyanian	150	1,16
	poliol	100	1,13
RenPIM-VG 5287	diizocyanian	150	1,07
	poliol	100	1,09
RenCast FC55	diizocyanian	100	1,12
	poliol	100	1,12

### Wykonywanie prototypów kół zębatych metodą odlewania próżniowego (Vacuum Casting)

Prototyp badawczy ewolwentowych kół zębatych wykonano techniką *Vacuum Casting* (VC) z kompozytów PUR RenCast FC55 z dodatkiem 4,5 % napełniacza BWS1, wykorzystując laboratoryjną komorę próżniową VAKUUM UHG 400. Przed przystąpieniem do odlewa-

nia, formy silikonowe wygrzewano w temp. 60 °C w ciągu 2 h. Do przygotowanego składnika polioliowego z napełniaczem dodawano następnie odpowiednią ilość izocyjanianu (por. tabela 2). Mieszankę umieszczano w komorze, w której dokładnie ją ujednorodniano, odpowietrzano pod zmniejszonym ciśnieniem i odlewano do przygotowanych silikonowych form na kształtki do badań wytrzymałościowych. Kształtki utwardzano w formie w temp. 80 °C przez 2 h, zgodnie z zaleceniami producenta PUR.

## Metody badań

### Właściwości mechaniczne

– Wytrzymałość na rozciąganie określano zgodnie z ISO 527-1:1998, za pomocą zaopatrzonej w ekstensometr video maszyny wytrzymałościowej typu INSTRON 5967. Prędkość rozciągania wynosiła 2 mm/min, temp. 23 °C.

– Twardość wg Rockwella oznaczano zgodnie z normą EN 10109-1, przy użyciu twardościomierza ZWICK 3106, stosując obciążenie wgłębnika równe 358 N. Jako wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną z 10 pomiarów (co najmniej).

– Udarowość wg Charpy'ego wykonywano zgodnie z PN-81/C-89029 wykorzystując młot o energii udarowej 0,5 J.

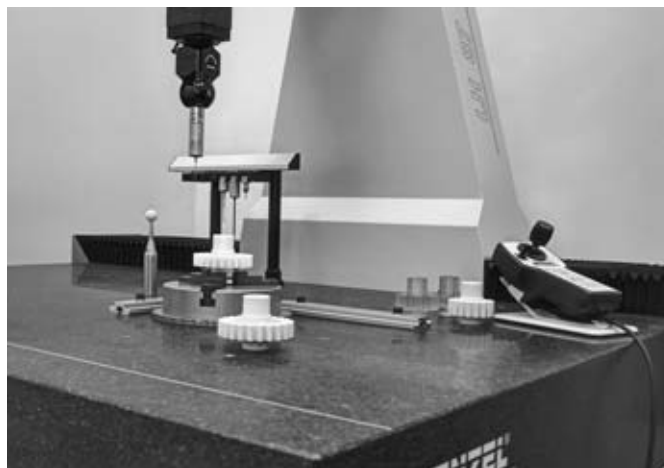
### Morfologia i struktura kompozytów

– Morfologię kruchych przełomów kompozytów oceniano stosując skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) „Jeol 234a” (Japonia). Przełom uzyskiwano po złamaniu udarowym kształtek zamrożonych w suchym lodzie.

– Rozsunięcie płytek montomorylonitu w kompozytach określano metodą szerokokątowego rozpraszania promieni X (WAXS) z wykorzystaniem wzoru Bragga. Pomiar wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego typu „Dron 234”, z lampą Mo dla pasma  $K_{\alpha}$  produkcji ZSRR. Próbkę do badań stanowiły odlewane krążki o średnicy 25 mm i grubości 2 mm.

### Dokładność geometryczna wytworzonych modeli koła zębatego

Analizę dokładności geometrycznej modeli koła zębatego, odlewanych z otrzymanych kompozytów w formie silikonowej, przeprowadzono wykorzystując współrzędnościową maszynę pomiarową WENZEL LH 87 (rys. 2) wyposażoną w standardowe oprogramowanie Metrosoft CM3.8, pozwalające na śledzenie odchyłek podczas wykonywania pomiaru. Umożliwia ono również interpretację geometryczną w odniesieniu zarówno do formy, jak i do modelu nominalnego (3D-CAD). Pomiar przeprowadzono za pomocą końcówki pomiarowej wyposażonej w kulkę o średnicy 2 mm, z prędkością



Rys. 2. Stanowisko pomiarowe do badania dokładności geometrycznej otrzymanych modeli

Fig. 2. Test stand used for measuring the geometric accuracy of the models

skanowania 4 mm/s, przy kroku skanowania wynoszącym 0,5 mm. Ścieżka pomiarowa składała się z 1601 punktów.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Kompozycja polioliu i nanonapełniaczy

Podczas przygotowywania kompozycji polioliu z dodatkiem modyfikowanych bentonitów BWS1 i BWS2 zaobserwowano, że oba wybrane napełniacze łatwo dyspergowwały w polioliach, a w trakcie przechowywania praktycznie biorąc nie ulegały sedymentacji. Zastosowanie kilkuetapowej procedury homogenizacji wpłynęło na poprawę stopnia zdyspergowania napełniaczy w żywicach PUR, w efekcie otrzymane kompozycje były po utarciu klarowne.

### Właściwości mechaniczne kompozytów

Wartości wytrzymałości kompozytów przy statycznym rozciąganiu przedstawiono w tabeli 3 w postaci względnych przyrostów naprężenia zrywającego ( $\Delta\sigma_t/\sigma_0$ ). Punktem odniesienia były wartości odpowiadające nienapełnionej żywicy ( $\sigma_0$ ).

Dodatek napełniaczy BWS1 lub BWS2 spowodował wzrost wytrzymałości na rozciąganie wytworzonych kompozytów PUR w zależności od rodzaju i zawartości napełniacza w żywicy od 11,5 do ok. 40 %. Największy wzrost wytrzymałości przy statycznym rozciąganiu osiągnięto w przypadku kompozytu PUR RenCast FC55 z dodatkiem 4,5 % modyfikowanego bentonitu BWS1 (39,6 %).

Zestawione w tabeli 4 wyniki świadczą o tym, że twardość badanych kompozytów zależała od rodzaju i zawartości użytego, modyfikowanego POSS, bentonitu,

oraz od rodzaju żywicy PUR. Zaobserwowano nieznaczne pogorszenie twardości kompozytów w porównaniu z twardością nienapełnionej żywicy.

**Tabela 3.** Wpływ rodzaju i zawartości modyfikowanego bentonitu w kompozycie na względny wzrost naprężenia zrywającego ( $\Delta\sigma/\sigma_0$ )

**Tabela 3.** The effects of type and amount of modified bentonite in the composite on the relative increase of tensile strength ( $\Delta\sigma/\sigma_0$ )

Rodzaj kompozytu	Względna zmiana naprężenia zrywającego ( $\Delta\sigma/\sigma_0$ ), %		
	Zawartość napełniacza, % mas.		
	1,5	3,0	4,5
RenPIM-VG 5286 + BWS1	15,1	22,2	26,5
RenPIM-VG 5287 + BWS1	19,2	24,0	28,1
RenCast FC55 + BWS1	19,3	29,8	39,6
RenPIM-VG 5234 + BWS1	18,4	28,3	35,4
RenPIM-VG 5286 + BWS2	12,0	18,1	21,3
RenPIM-VG 5287 + BWS2	11,6	17,5	20,5
RenCast FC55 + BWS2	16,5	22,5	29,9
RenPIM-VG 5234 + BWS2	16,7	22,7	30,1

**Tabela 4.** Wpływ rodzaju i zawartości modyfikowanego bentonitu w kompozycie na względną zmianę twardości wg Rockwella ( $\Delta HR_f/HR_0$ )

**Tabela 4.** The effects of type and amount of modified bentonite in the composite on the change in Rockwell hardness ( $\Delta HR_f/HR_0$ )

Rodzaj kompozytu	Względna zmiana twardości wg Rockwella ( $\Delta HR_f/HR_0$ ), %		
	Zawartość napełniacza, % mas.		
	1,5	3,0	4,5
RenPIM-VG 5286 + BWS1	-3,1	-9,9	-13,2
RenPIM-VG 5287 + BWS1	-3,9	-11,3	-14,2
RenCast FC55 + BWS1	-7,8	-14,2	-17,9
RenPIM-VG 5234 + BWS1	-7,3	-13,4	-16,5
RenPIM-VG 5286 + BWS2	-2,9	-9,4	-11,6
RenPIM-VG 5287 + BWS2	-2,5	-9,8	-11,2
RenCast FC55 + BWS2	-4,6	-11,8	-14,3
RenPIM-VG 5234 + BWS2	-4,9	-11,9	-13,7

Jak wynika z przedstawionych w tabeli 5 danych, dodatek do żywic poliuretanowych napełniaczy BWS1 lub BWS2 bardzo korzystnie wpływa na udarność otrzymanych kompozytów, przy czym zmiana jest wyraźniejsza w przypadku kompozytów z udziałem modyfikowanego bentonitu BWS1. Wartość udarności w dużym stopniu zależy od zawartości napełniacza w żywicy oraz od jej rodzaju. Największą poprawę udarności odnotowano w odniesieniu do kompozytu RenCast FC55 + 4,5 % BWS1 (wzrost o 69,4 % w stosunku do udarności nienapełnionej żywicy).

**Tabela 5.** Wpływ rodzaju i zawartości modyfikowanego bentonitu w kompozycie na względną zmianę udarności wg Charpy'ego ( $\Delta U_f/U_0$ )

**Tabela 5.** The effects of type and amount of modified bentonite in the composite on the change in Charpy impact strength ( $\Delta U_f/U_0$ )

Rodzaj kompozytu	Względna zmiana udarności wg Charpy'ego ( $\Delta U_f/U_0$ ), %		
	Zawartość napełniacza, % mas.		
	1,5	3,0	4,5
RenPIM-VG 5286 + BWS1	27,1	35,9	47,5
RenPIM-VG 5287 + BWS1	26,6	36,4	49,9
RenCast FC55 + BWS1	34,0	49,1	69,4
RenPIM-VG 5234 + BWS1	29,8	46,7	63,9
RenPIM-VG 5286 + BWS2	22,6	30,6	38,2
RenPIM-VG 5287 + BWS2	23,4	31,7	40,1
RenCast FC55 + BWS2	26,4	37,1	49,9
RenPIM-VG 5234 + BWS2	25,6	37,6	47,8

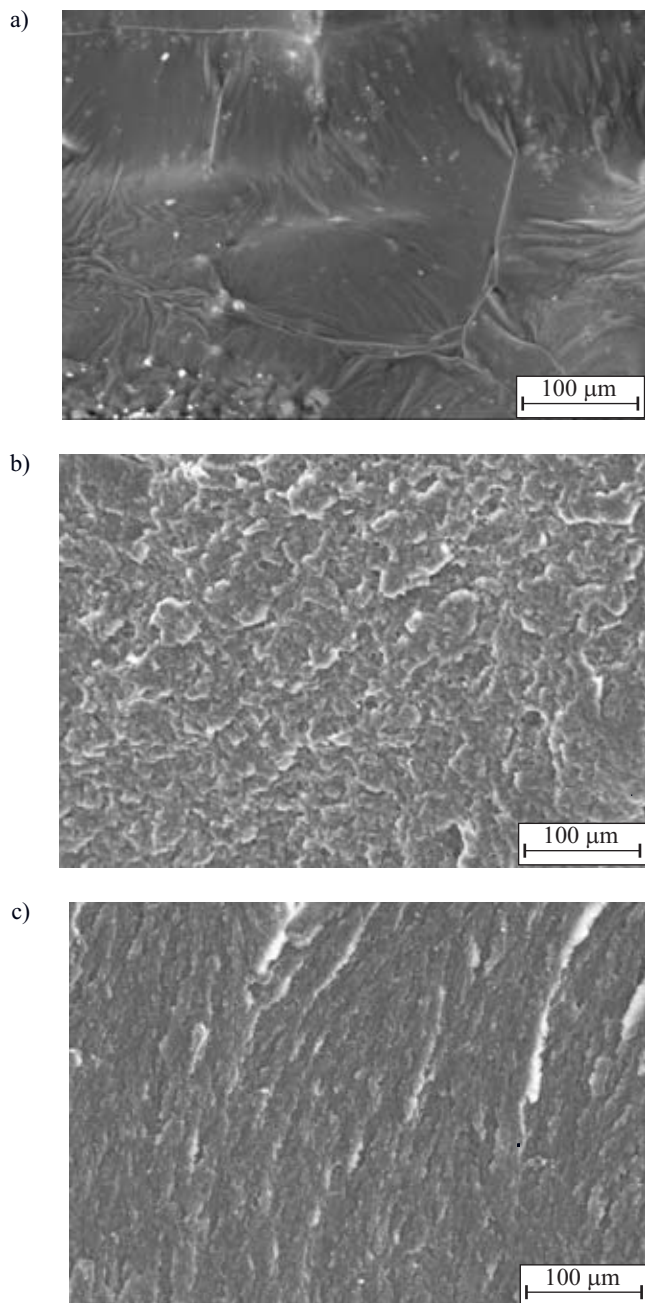
### Struktura fizyczna kompozytów

Mikrofotografie SEM kruchych przełomów wykazały znaczne różnice morfologii kompozytów PUR z dodatkiem modyfikowanego bentonitu i morfologii próbek nienapełnionej żywicy (rys. 3). W przypadku kształtek z nienapełnionej żywicy (rys. 3a) obserwujemy tylko bruzdy powstałe w wyniku przełomu. Dodatek do PUR napełniacza BWS1 sprawia, że morfologia kompozytu zmienia się w istotnym stopniu (rys. 3b). W przełomie widoczne stają się fragmenty w postaci poszarpanych płytek, przy czym rozróżnienie faz (żywicy i napełniacza) jest trudne. Taka morfologia wynika z warstwowej budowy modyfikowanego glinokrzemianu (BWS1) oraz z jego organofilowego charakteru, ułatwiającego dobrą mieszalność z badanymi żywicami. Obserwujemy także wyraźną różnicę między morfologią powierzchni kruchych przełomów kompozytów z dodatkiem różnych nanonapełniaczy. W przypadku kompozytu PUR FC55 + 4,5 % BWS2 (rys. 3c), w przełomie widać wspomnianą wcześniej strukturę poszarpanych płytek, ale nie jest ona aż tak rozbudowana przestrzennie, jak w kompozycie PUR FC55 + 4,5 % BWS1 (rys. 3b), którego mikrostruktura przełomu charakteryzuje się wyraźną, regularną budową warstwową.

Na rys. 4 przedstawiono krzywe WAXS kompozytu PUR FC55 + 4,5 % BWS1 oraz modyfikowanego bentonitu BWS1. Na krzywej WAXS kompozytu można zaobserwować zanik pików, charakterystycznego dla modyfikowanego bentonitu. Może to świadczyć o pełnym rozsunięciu i rozproszeniu płytek bentonitu w matrycy polimerowej, tj. utworzeniu nanokompozytu o strukturze eksfoliowanej.

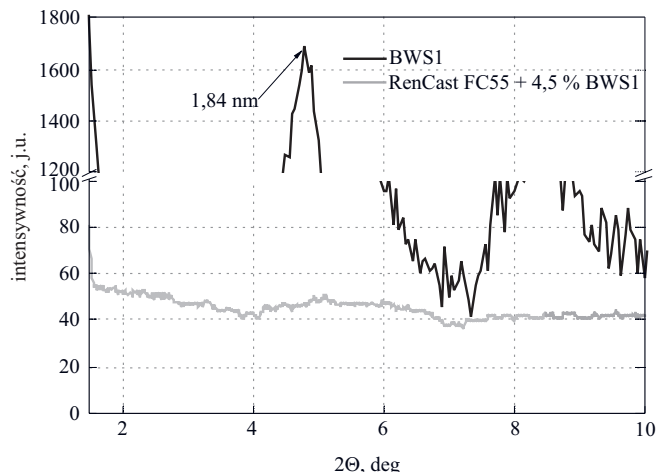
### Prototypy ewolwentowych kół zębatach wytworzone metodą VC

Prototypy ewolwentowych kół zębatach wykonano z kompozytu RenCast FC55 + 4,5 % BWS1, charakteryzu-



Rys. 3. Zdjęcia SEM kruchych przelomów próbek utwardzonych żywic poliuretanowych: a) RenCast FC55, b) RenCast FC55 + 4,5 % BWS1, c) RenCast FC55 + 4,5 % BWS2  
 Fig. 3. SEM images of brittle fractures of cured polyurethane resins: a) RenCast FC55, b) RenCast FC55 + 4.5 % BWS1 and c) RenCast FC55 + 4.5 % BWS2

jącego się najkorzystniejszymi właściwościami. Zastosowanie technologii VC miało na celu uzyskanie z kompozytu PUR prototypu o dobrych właściwościach eksploatacyjnych podczas testów stanowiskowych (właściwości takich nie wykazywały kształtki z żywic stosowanych w technice stereolitografii). Otrzymane z kompozytu RenCast FC55 + 4,5 % BWS1 modele pomyślnie przeszły próby stanowiskowe i stanowiły modele (prototypy) do wytwarzania form odlewniczych (piaskowych) odpowiednich kształtek ze stopów metali. Dla porównania



Rys. 4. Krzywe WAXS modyfikowanego POSS bentonitu Wyoming (BWS1) i kompozytu PUR RenCast FC55 + 4,5 % BWS1  
 Fig. 4. WAXS diffractograms of POSS modified bentonite Wyoming (BWS1) and PUR composite RenCast FC55 + 4.5 % BWS1

wykonano także pomiary modelu koła zębatego otrzymanego z żywicy używanej w stereolitografii (SLA).

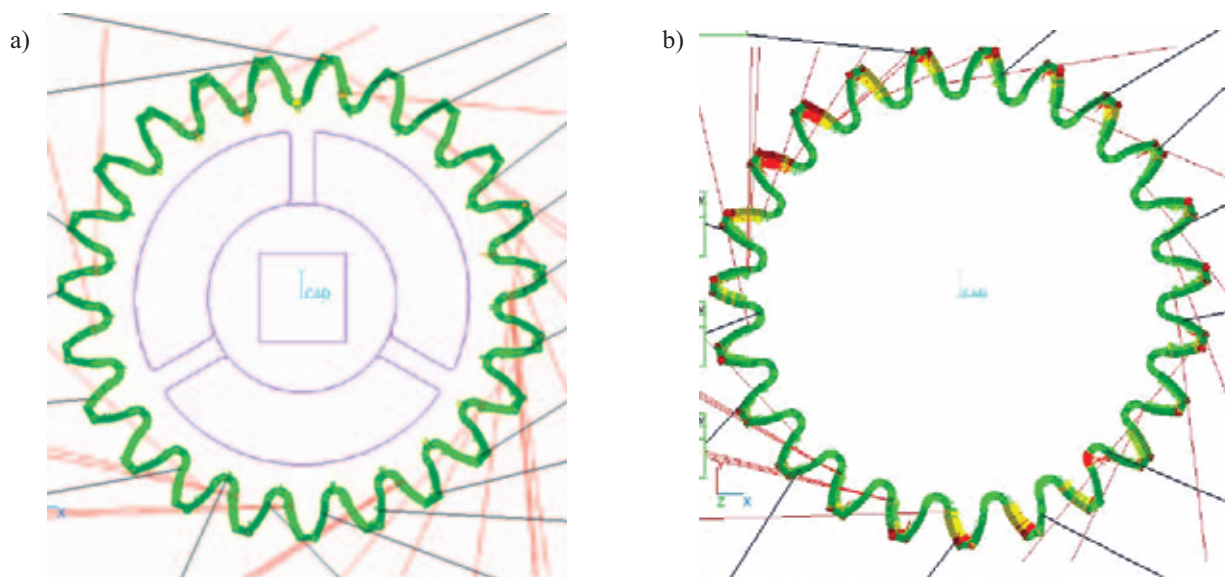
Ocena dokładności wykonania prototypów kół zębatych wytwarzanych w procesie szybkiego prototypowania, może być realizowana z zastosowaniem współrzędnościowej techniki pomiarowej. Integracja systemów komputerowego wspomaganie projektowania (CAD) i wytwarzania (CAM/RP) oraz pomiarowych metod współrzędnościowych (CMM) pozwala na znaczne przyspieszenie procesu produkcji wysokiej jakości elementów przekładni zębatych.

Współrzędnościowe maszyny pomiarowe, ze względu na: dokładność pomiaru, zastosowanie dodatkowych aplikacji oraz zaawansowane oprogramowanie, są niezbędnym elementem wyposażenia większości zakładów przemysłowych, uczelni i laboratoriów badawczych, równie ważnym także w przypadku jednostkowej produkcji, bądź wytwarzania elementów prototypowych.

Zastosowana współrzędnościowa technika pomiarowa pozwoliła na ocenę dokładności wymiarowo-kształtowej kół zębatych wytwarzanych z badanych kompozytów. Na podstawie otrzymanych protokołów pomiarowych (rys. 5) stwierdzono, że kształtki wykonane z wytypowanego kompozytu (rys. 5b) w niewielkich tylko obszarach wykazują odchyłki (kolor czerwony) na wieńcu zębatym koła. Badania stanowiskowe wykazały ponadto znacznie większą wytrzymałość koła zębatego otrzymanego z kompozytu RenCast FC55 + 4,5 % BWS1 niż kształtki wykonane z żywicy używanej w stereolitografii [model SLA (rys. 5a)].

## WNIOSKI

— Bentonity modyfikowane pochodnymi amoniowymi POSS — BWS1 i BWS2 — łatwo mieszały się z odlew-



Rys. 5. Protokoły pomiarowe modelu koła zębatego wykonanego: a) z żywicy metodą stereolitografii, b) z kompozytu RenCast FC55 + 4,5 % BWS1 metodą Vacuum Casting

Fig. 5. Measuring protocols of gear models formed by: a) stereolithography method using the resin and b) Vacuum Casting method using the composite RenCast FC55 + 4.5 % BWS1

niczymi żywicami poliuretanowymi PUR i nie ulegały sedimentacji z kompozycji.

– Dodatek do PUR napelniczy BWS1 lub BWS2 wpłynął na poprawę właściwości wytrzymałościowych wyjściowej żywicy. Wytrzymałość na rozciąganie w kompozytach była większa o ok. 40 %, a udarność bez karbu o blisko 70 %.

– Istotny wpływ na właściwości mechaniczne otrzymanych kompozytów miały: typ żywicy PUR oraz rodzaj i zawartość napelniczy w mieszaninie. Najlepsze właściwości wytrzymałościowe wykazywał kompozyt PUR RenCast FC55 z dodatkiem 4,5 % modyfikowanego bentonitu BWS1, co prawdopodobnie jest wynikiem uzyskania eksfoliowanej struktury tego nanokompozytu.

– Prototypy wykonane metodą Vacuum Casting z opracowanych kompozytów PUR mogą służyć do testowania nowych konstrukcji układów przenoszenia napędów.

Badania realizowane w ramach Projektu „Silsekwioksany jako nanonapelnicze i modyfikatory w kompozytach polimerowych”, Nr WND-POIG.01.03.01-30-173/09 w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka (POIG). Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

#### LITERATURA

1. Yei D. R. i in.: *Polymer* 2004, **45**, 2633.

2. Marciniec B.: *Przem. Chem.* 2010, **89**, 1184.
3. Lee J. H., Jeong Y. G.: *Fibers Polym.* 2011, **12**, 180.
4. Perrin F. X., Bruzaud S., Grohens Y.: *Appl. Clay Sci.* 2010, **49**, 113.
5. Zhao F., Bao X., McLauchlin A. R., Gu J.: *Appl. Clay Sci.* 2010, **47**, 249.
6. McLauchlin A. R., Bao X., Zhao F.: *Appl. Clay Sci.* 2011, **53**, 749.
7. Liu H., Zhang W., Zheng S.: *Polymer* 2005, **46**, 157.
8. Fu H. K., Huang Ch. F., Huang J. M., Chang F. Ch.: *Polymer* 2008, **49**, 1305.
9. Fu H. K., Huang Ch. F., Huang J. M., Chang F. Ch.: *J. Nanom.* 2008, Article ID 739 613.
10. Shiao-Wei Kuo X., Feng-Chih Ch.: *Progr. Polym. Sci.* 2011, **36**, 1644.
11. Oleksy M., Heneczkowski M., Galina H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **3**, 793.
12. Oleksy M., Budzik G., Heneczkowski M., Markowski T.: *Polimery* 2010, **55**, 194.
13. *Zgłosz. pat.* P-395 821 (2011).
14. Oleksy M., Heneczkowski M., Budzik G.: *Polimery* 2008, **53**, 60.
15. Budzik G., Marciniec A., Markowski T., Oleksy M., Cygnar M.: *Arch. Found. Eng.* 2009, **9**, 137.
16. *Zgłosz. pat.* P-397 541 (2011).
17. Katalog produktów firmy Huntsman: Żywice narzędziowe i modelarskie.
18. Polyurethanes, <http://www.mouldlife.co.uk>