

MARIUSZ OLEKSY^{1)*}, GRZEGORZ BUDZIK²⁾, MACIEJ HENECZKOWSKI¹⁾, TADEUSZ MARKOWSKI²⁾

Kompozyty żywic poliuretanowych z dodatkiem Nanobentów[®]

Streszczenie — Sporządzono kompozycje na podstawie żywicy poliuretanowej PUR (RenPIM-VG 5234, 5286 i 5287 oraz RenCast FC55) stosowanej do odlewania próżniowego, z udziałem 0–3 % mas. nanonapełniaczy Nanobent[®] ZR1 lub ZR2. Wybrany polioliol homogenizowano w warunkach różnej temperatury z wykorzystaniem ultradźwiękowej myjki, szybkoobrotowych homogenizatorów lub kombinacji obu tych urządzeń. Zbadano wpływ rodzaju i zawartości nanonapełniacza, a także temperatury i metody dyspergowania na wytrzymałość mechaniczną nanokompozytów oraz na morfologię ich powierzchni. Stwierdzono, że optymalną sztywność, wytrzymałość i drobnopłytkową morfologię wykazują kompozyty zawierające 3 % mas. Nanobentu[®] ZR1 na osnowie żywicy RenPIM-VG 5286. **Słowa kluczowe:** żywica poliuretanowa, glinokrzemiany, Nanobenty[®], nanokompozyty, właściwości mechaniczne, morfologia.

COMPOSITES OF NANO BENT[®] FILLED POLYURETHANE RESINS

Summary — The preparation of composites based on polyurethane resins (RenPIM-VG 5234, 5286 and 5287 as well as RenCast FC55) applicable in vacuum casting filled with 0–3 wt. % of the nanofiller Nanobent[®] ZR1 or ZR2 (Table 1, Fig. 1) has been presented. The chosen polyol was homogenized at various temperatures by using either an ultrasound bath, a high-speed homogenizer or a combination of both. The influence of the type and amount of nanofiller, temperature and dispersion method on the mechanical properties of the obtained nanocomposites (Tables 2–4) as well as on the morphology of their surfaces (Figs. 2 and 3) was examined. Nanocomposites comprising of 3 wt. % of NanoBent[®] ZR1 in the matrix of RenPIM-VG 5286 exhibited optimal rigidity, resistance and fine-platelet morphology properties.

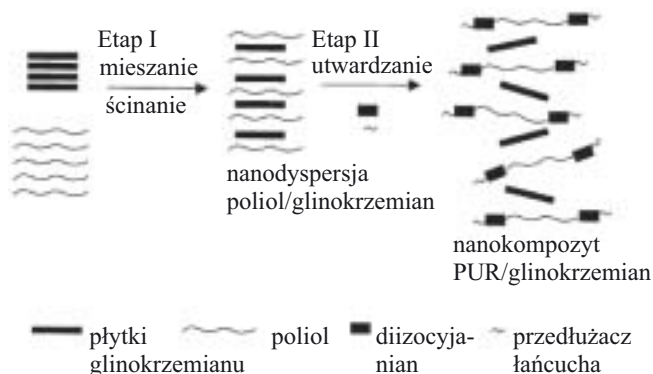
Keywords: polyurethane resin, aluminosilicates, NanoBent[®], nanocomposites, mechanical properties, morphology.

Do otrzymywania nanokompozytów najczęściej stosuje się polimery termoplastyczne, jednak rosnące zainteresowanie nanokompozytami na osnowie żywic chemoutwardzalnych sprawia, że pojawia się coraz więcej publikacji dotyczących tego zagadnienia [1–7].

Żywice poliuretanowe (PUR) stanowią bardzo ważną i uniwersalną grupę materiałów polimerowych o korzystnych cechach użytkowych, takich jak: duża odporność na ścieranie, wytrzymałość na rozciąganie, doskonałe właściwości tłumiące i elastyczność. PUR mają także wady, np. małą stabilność termiczną i niewystarczającą barierowość [8, 9]. Właściwości te można jednak znacznie poprawić na drodze odpowiedniego zdyspergowania w osnowie PUR wytypowanego nanonapełniacza.

Pierwsze nanokompozyty na podstawie żywicy poliuretanowej napełnianej glinokrzemianami opisali Wang i Pinnavaia [10], którzy w celu wytworzenia poliuretanowego nanokompozytu dyspergowali w polioliu warstwowe glinki modyfikowane związkami organicznymi

(organogliny). Stwierdzili przy tym, że montmorylonit zmodyfikowany jonami alkiloamoniowymi (o długości łańcucha alkilowego C > 12), dawał się łatwo dyspergować w polioliach. Otrzymane nanokompozyty wykazywały zarówno lepszą elastyczność, jak i korzystniejsze parametry wytrzymałościowe niż nienapełniona osnowa. Bereta i in. [11] w podobny sposób wytwarzali nanokompozyty poliuretanowe z glinokrzemianami war-



Rys. 1. Etapy procesu otrzymywania nanokompozytu PUR/glinokrzemian warstwowy [11]

Fig. 1. Scheme illustrating the preparation stages of PUR/layered aluminosilicate nanocomposites

¹⁾ Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów.

²⁾ Politechnika Rzeszowska, Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa, Katedra Konstrukcji Maszyn, ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: molek@prz.edu.pl

stwowymi w wyniku mieszania nieorganicznego komponentu z poliolem, a następnie utwardzania mieszaniny diizocyjanianem (rys. 1). Tak otrzymane nanokompozyty charakteryzowały się znacznie lepszą stabilnością termiczną w porównaniu ze stabilnością PUR bez dodatku nanonapełniacza.

Chen i in. [12] uzyskali nanokompozyty poliuretanowe stosując montmorylonity (MMT) uprzednio modyfikowane benzydyną. Tak otrzymane produkty charakteryzowały się lepszą odpornością cieplną oraz mniejszą chłonnością wody niż wyjściowy poliuretan. Naprężnie zrywające zwiększyło się ok. dwukrotnie, a ok. trzykrotnie wzrosło wydłużenie przy zerwaniu. Jest interesujące, że najlepsze parametry wytrzymałościowe wykazywały nanokompozyty o zawartości 1 % mas. zmodyfikowanego MMT. Wytlumaczenie tego faktu znajdujemy w innej pracy tego samego zespołu [13]. Autorzy twierdzą, że zjawisko to wiąże się z liczbą wiązań wodorowych obecnych w segmentach sztywnych poliuretanu. Wraz ze zwiększaniem zawartości MMT w matrycy maleje liczba tych wiązań, dlatego też stosuje się taką maksymalną ilość dodawanego MMT, która jeszcze nie wpływa na zmniejszenie udziału wiązań wodorowych. Takie postępowanie gwarantuje uzyskanie optymalnych parametrów wytrzymałościowych. Według Biswasa i Raya [14] podobna poprawa właściwości mechanicznych następuje do zawartości ok. 10 % mas. MMT.

Dane zawarte w publikacjach poświęconych nanokompozytom PUR z dodatkiem modyfikowanych glinokrzemianów warstwowych [15–19] nie pozwalają na wyciągnięcie wniosków dotyczących związków pomiędzy technikami dyspergowania nanonapełniaczy w osnowie polimeru, a właściwościami wytworzonych nanokompozytów. Nasze wcześniejsze doświadczenia uzyskane podczas otrzymywania nanokompozytów na osnowie nienasyconych żywic poliestrowych [20] lub żywic epoksydowych [21] oraz w zakresie metod szybkiego prototypowania [22–24] skłoniły nas do podjęcia prób wytworzenia nanokompozytów poliuretanowych przy użyciu żywic handlowych. Wyniki tych badań stanowią przedmiot niniejszego artykułu.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Badane nanokompozyty sporządzono z:

— nanonapełniaczy — Nanobent[®] ZR1 i Nanobent[®] ZR2 produkowanych w ZGM Zębice wg technologii wdrażanej w ramach grantu celowego nr 03933/C ZR7-6/2007 oraz

— osnowy polimerowej — dwuskładnikowych żywic poliuretanowych [poliol i diizocyjanian (TDI), tabela 1]: RenPIM-VG 5234, RenPIM-VG 5286, RenPIM-VG 5287, RenCast FC55, stosowanych do odlewania próżniowego produktów firmy Huntsman (USA) dostarczonych przez firmę Milar.

T a b e l a 1. Zalecane przez producenta proporcje mieszania diizocyjanianu z poliolem w żywicach poliuretanowych PUR (cz. mas.) w zależności od gęstości składników [25, 26]

T a b l e 1. The proportions (part by weight), depending on the densities of the components (g/cm³), for mixing diisocyanate and polyols to obtain polyurethane resins (PUR) as recommended by the supplier [25, 26]

Nazwa handlowa żywicy		Ilość składnika cz. mas.	Gęstość g/cm ³
RenPIM-VG 5234	diizocyjanian	100	1,10
	poliol	30	1,10
RenPIM-VG 5286	diizocyjanian	150	1,16
	poliol	100	1,13
RenPIM-VG 5287	diizocyjanian	150	1,07
	poliol	100	1,09
RenCast FC55	diizocyjanian	100	1,12
	poliol	100	1,12

Sporządzanie kompozytów

Kompozycje żywic poliuretanowych: RenPIM-VG 5234, RenPIM-VG 5286, RenPIM-VG 5287, RenCast FC55 zawierające 0,0; 1,0; 2,0 lub 3,0 % mas. nanonapełniacza Nanobent[®] ZR1 bądź Nanobent[®] ZR2 przygotowywano mieszając wstępnie składnik polioliowy z nanonapełniaczem za pomocą wolnoobrotowego mieszadła mechanicznego, a następnie, w celu dobrego rozproszenia napełniacza w żywicy dyspergowano kompozycje przy użyciu myjki ultradźwiękowej U-501 (MU) (producent: Zakład Urządzeń Elektronicznych ULTRON, Olsztyn) w ciągu 30 min lub ucierano je w szybkoobrotowych homogenizatorach typu 302 i 309 (SZH) (producent: Spółdzielnia Pracy „Mechanika Precyzyjna”). Szybkość ścinania wytwarzana przez mieszadła w komorze ucieraka, w obu przypadkach, była równa ok. 850 s⁻¹, natomiast czas ucierania wynosił po 20 min dla każdego typu homogenizatora. Ogólny czas homogenizacji był równy 110 min (30 min ultradźwiękami, 20 min homogenizator 302 i 20 min homogenizator 309). Proces homogenizacji kompozytów przeprowadzono w warunkach różnych wartości temperatury: 20 °C, 35 °C lub 50 °C. Aby zapobiec starzeniu się tak przygotowanych mieszanin, przechowywano je do etapu odlewania w temp. ok. 4 °C.

Otrzymywanie kształtek do badań wytrzymałościowych

Do polioliu zawierającego określoną ilość wybranego napełniacza Nanobent[®] dodano odpowiednią ilość diizocyjanianu (por. tabela 1) i wymieszano. Następnie kompozycję odpowietrzano oraz 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 dotwardzono w temp. 80 °C przez 2 h, zgodnie z zaleceniami producenta PUR.

Według takiej samej procedury z kompozytów PUR/nanonapełniacz (RenPIM-VG 5286/3 % mas. Nanobent® ZR1) wykonano prototyp badawczy podzespołów przekładni robota kuchennego dla firmy „Zelmer S.A.” w Rzeszowie.

Zastosowanie matryc silikonowych pozwala na szybkie i względnie tanie, w porównaniu z kosztami użycia form metalowych, wykonanie prototypów kół zębatach. Dodatkową zaletą jest możliwość wytwarzania takich prototypów z różnych rodzajów żywic syntetycznych oraz bezkolizyjne ich rozformowywanie, nawet w przypadkach bardzo skomplikowanych kształtów.

Metody badań

Właściwości mechaniczne nanokompozytów

— 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;

— Twardość wg Brinella oznaczano przy użyciu twardościomierza Brinella zgodnie z normą ISO 2039-1:1987. Za wynik końcowy przyjmowano średnią arytmetyczną z co najmniej 10 pomiarów;

— Udarowość wg Charpy’ego oceniano stosując młot o energii udarowej 0,5 J, zgodnie z PN-81/C-89029.

Morfologia i struktura nanokompozytów

— Morfologię kruchych przelomów kompozytów oceniano stosując skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) „Jeol 234a” (Japonia). Przelom uzyskiwano po zamrożeniu kształtek w suchym lodzie i udarowym ich złamaniu.

— Rozsunięcie płytek montomorylonitu w kompozytach PUR/Nanobent® określano metodą szerokokątowego rozpraszania promieni X (WAXS) wykorzystując prawa Braggów. Pomiaru wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego typu „Dron 234” produkcji ZSRR, z lampą Cu dla pasma K_{α} . Próbki stanowiły odlane krążki o średnicy 25 mm i grubości 2 mm.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Otrzymywanie kompozycji poliolu z dodatkiem nanonapełniaczy

Zaobserwowaliśmy, że oba wybrane nanonapełniacze Nanobent® ZR1 i ZR2 łatwo dyspergowywały w polioliach, a podczas przechowywania kompozycji w niewielkim tylko stopniu ulegały sedimentacji. Zastosowanie kilkusetapowej procedury homogenizacji wpłynęło na zwiększenie stopnia zdyspergowania nanonapełniaczy w osnowie PUR, w efekcie otrzymane kompozycje były po utarciu bardziej klarowne. Wraz ze wzrostem temperatury homogenizacji malała lepkość mieszaniny, co dodatkowo wpływało na poprawę zdyspergowania napełniaczy w żywicy. Należy dodać, że zastosowaną maksymalną

temperaturę homogenizacji (tj. 50 °C) dobrano na podstawie pomiarów oznaczania czasu trwałości badanych kompozycji. Zwiększanie temperatury homogenizacji powyżej temp. 50 °C powodowało wyraźne skrócenie czasu trwałości oraz wzrost reaktywności badanych kompozycji, co utrudniało lub nawet uniemożliwiało ich odlewanie techniką VC.

Właściwości mechaniczne kompozytów

Wytrzymałość przy statycznym rozciąganiu

Wpływ temperatury oraz metody homogenizacji układów polioli/nanonapełniacz na wytrzymałość przy statycznym rozciąganiu przedstawiono w tabeli 2 jako zmianę względnych przyrostów naprężenia zrywającego kompozytów ($\Delta\sigma_r$). Punktem odniesienia były wartości odpowiadające nienapełnionej żywicy.

Jak widać, dodatek napełniaczy skutkowało wyraźnym wzrostem wytrzymałości na rozciąganie otrzymanych kompozytów. Stwierdzono również, że zarówno temperatura, jak i metoda homogenizacji wywierały bardzo istotny wpływ na te właściwości, jednak podwyższenie temperatury homogenizacji polioliu z napełniaczem za pomocą ultradźwięków (MU), w mniejszym stopniu powodowało zwiększenie wytrzymałości próbek przy statycznym rozciąganiu niż w przypadku użycia homogenizatorów szybkoobrotowych (SZH). Prawdopodobnie jest to związane z brakiem penetracji polioli do wnętrza ziaren nanonapełniaczy, względnie ich eksfoliacji, tj. rozbicia struktury warstwowej, co doprowadziło do otrzymania, przy użyciu MU, mikrokompozytów (potwierdzonego badaniami WAXS) a nie nanokompozytów, jak oczekiwano. Znacznie korzystniejsze rezultaty uzyskano stosując szybkoobrotowe homogenizatory (SZH), albowiem zaobserwowano wzrost $\Delta\sigma_r$ o ok. 70 % (kompozyt RenPIM-VG 5286/3 % mas. Nanobent® ZR1). Najlepsze wyniki otrzymano wykorzystując homogenizację mieszaną (MU + SZH), nastąpił bowiem wzrost wytrzymałości o ok. 80 % w przypadku kompozytu RenPIM-VG 5286/3 % mas. Nanobent® ZR1 homogenizowanego w temp. 50 °C (por. tabela 2).

Twardość wg Brinella

Wyniki zestawione w tabeli 3 świadczą o tym, że na twardość badanych kompozytów wpływ wywierały wszystkie omawiane czynniki, tj. rodzaj, zawartość w kompozycji użytego nanonapełniacza Nanobent®, temperatura oraz metody homogenizacji. Jak można było oczekiwać wyraźną poprawę twardości ($\Delta HB = 59,4$) uzyskano w przypadku kompozytu RenPIM-VG 5286/3 % mas. Nanobent® ZR1, przygotowanego w temp. 50 °C w wyniku kilkusetapowej homogenizacji (MU + SZH).

Udarowość wg Charpy’ego

Dodatek nanonapełniaczy Nanobent® ZR1 i ZR2 do żywic poliuretanowych bardzo korzystnie zwiększa

T a b e l a 2. Wpływ rodzaju i udziału nanonapełniacza oraz metody i temperatury homogenizacji na względną zmianę naprężenia zrywającego ($\Delta\sigma_r$) nanokompozytu

T a b l e 2. The influence of the type, amount of nanofiller and also homogenization method and temperature on the relative changes in tensile strength ($\Delta\sigma_r$) of the obtained nanocomposite

		Metoda homogenizacji																	
		MU			SZH			MU + SZH			MU			SZH			MU + SZH		
Zawartość nano-napełniacza, % mas.		1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0
		$\Delta\sigma_r$, %																	
Kompozyt		RenPIM-VG 5286/Nanobent [®] ZR1									RenPIM-VG 5286/Nanobent [®] ZR2								
Temperatura homogenizacji, °C	20	8,1	14,2	18,0	13,3	20,1	24,0	15,1	22,2	26,5	6,0	10,1	14,2	10,0	16,5	19,5	12,0	18,1	21,3
	35	19,2	24,0	28,1	32,1	39,5	46,0	35,5	43,0	51,1	16,5	20,5	23,1	26,1	32,1	37,5	29,1	35,5	39,5
	50	32,1	40,3	45,0	59,2	64,1	72,2	65,1	72,2	80,2	30,0	37,1	40,2	50,1	59,2	68,0	54,0	63,2	73,0
Kompozyt		RenPIM-VG 5287/Nanobent [®] ZR1									RenPIM-VG 5287/Nanobent [®] ZR2								
Temperatura homogenizacji, °C	20	6,0	10,1	14,2	9,5	14,1	18,0	11,5	16,5	20,0	6,0	11,2	15,5	9,0	15,2	19,5	10,0	17,5	20,5
	35	12,5	18,1	21,5	23,1	29,5	38,4	26,1	34,3	42,5	14,1	18,5	21,5	21,0	27,5	34,0	24,1	29,0	38,4
	50	21,0	30,5	36,4	39,5	49,0	56,0	46,5	52,1	58,3	26,0	33,0	38,4	43,3	50,2	58,5	50,5	57,0	63,3
Kompozyt		RenCast FC55/Nanobent [®] ZR1									RenCast FC55/Nanobent [®] ZR2								
Temperatura homogenizacji, °C	20	7,5	12,5	16,5	12,0	18,5	23,3	14,1	20,4	24,5	5,5	9,5	13,5	9,5	15,5	18,5	11,1	17,4	20,2
	35	17,5	21,5	26,5	30,0	38,4	43,5	33,4	41,5	49,6	15,0	19,5	21,5	24,5	30,0	35,5	28,0	34,4	38,2
	50	30,0	38,2	42,4	56,1	61,0	69,5	60,3	68,2	77,0	29,4	35,0	38,7	46,4	52,3	65,0	52,0	61,3	71,5
Kompozyt		RenPIM-VG 5234/Nanobent [®] ZR1									RenPIM-VG 5234/Nanobent [®] ZR2								
Temperatura homogenizacji, °C	20	7,0	12,4	21,3	11,0	18,0	21,4	13,5	19,5	23,5	6,0	10,4	14,1	10,3	16,5	19,5	12,1	18,4	22,0
	35	16,3	20,5	25,5	29,0	37,5	42,4	30,5	40,0	48,0	14,6	20,3	22,4	26,3	32,1	37,5	30,5	36,0	40,5
	50	29,4	37,4	41,8	52,0	59,3	68,5	56,3	64,1	70,4	27,5	36,0	40,3	47,3	54,2	66,5	53,5	63,2	71,4

T a b e l a 3. Wpływ rodzaju i udziału nanonapełniacza oraz metody i temperatury homogenizacji na względną zmianę twardości wg Brinella (ΔHB) nanokompozytu

T a b l e 3. The influence of the type, amount of nanofiller and also homogenization method and temperature on the relative changes in Brinell hardness (ΔHB) of the obtained nanocomposite

		Metoda homogenizacji																	
		MU			SZH			MU + SZH			MU			SZH			MU + SZH		
Zawartość nano-napełniacza, % mas.		1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0
		ΔHB , %																	
Kompozyt		RenPIM-VG 5286/Nanobent [®] ZR1									RenPIM-VG 5286/Nanobent [®] ZR2								
Temperatura homogenizacji, °C	20	7,3	10,4	14,2	10,3	15,8	18,9	12,0	18,0	21,5	7,0	9,2	12,1	9,0	14,1	16,9	10,0	16,0	19,5
	35	14,3	20,4	24,0	24,0	30,9	39,5	27,5	39,0	49,5	12,0	18,5	22,6	21,0	27,8	33,5	24,3	31,6	35,7
	50	20,2	26,3	32,4	30,5	38,4	49,5	38,0	51,5	59,4	19,2	24,5	29,2	27,3	34,5	40,5	31,2	36,5	42,5
Kompozyt		RenPIM-VG 5287/Nanobent [®] ZR1									RenPIM-VG 5287/Nanobent [®] ZR2								
Temperatura homogenizacji, °C	20	8,0	9,0	12,9	10,1	14,0	16,5	10,1	16,5	19,1	8,0	8,9	13,5	10,0	13,2	15,4	10,4	15,0	18,5
	35	12,1	17,8	21,9	20,5	25,0	30,9	21,8	27,3	35,2	13,0	18,5	22,2	22,0	26,9	32,0	23,1	29,5	34,5
	50	17,4	22,1	27,9	25,4	31,6	34,6	31,2	37,3	43,7	18,4	23,0	28,6	27,2	32,0	36,5	31,0	35,9	43,2
Kompozyt		RenCast FC55/Nanobent [®] ZR1									RenCast FC55/Nanobent [®] ZR2								
Temperatura homogenizacji, °C	20	7,1	8,0	11,9	9,0	13,0	15,8	10,0	13,2	16,9	7,3	8,1	10,9	9,0	12,5	15,5	10,2	14,1	17,9
	35	11,1	16,5	19,5	20,0	23,7	27,8	21,5	25,5	33,2	12,0	17,5	20,5	20,5	25,0	30,5	22,0	27,5	31,9
	50	16,0	20,0	26,5	24,0	28,7	32,4	31,8	36,5	42,5	17,6	21,0	27,4	26,9	30,5	34,9	21,3	34,8	40,8
Kompozyt		RenPIM-VG 5234/Nanobent [®] ZR1									RenPIM-VG 5234/Nanobent [®] ZR2								
Temperatura homogenizacji, °C	20	7,0	9,1	13,0	9,0	13,8	17,7	10,5	14,0	17,5	7,0	8,2	12,5	9,0	12,8	16,2	10,4	13,0	16,4
	35	12,1	17,8	21,6	23,0	27,9	36,4	24,5	28,9	38,9	13,4	18,1	22,8	19,5	24,8	32,4	25,3	28,9	34,5
	50	19,9	24,5	28,7	30,6	36,4	43,2	35,6	40,1	46,8	20,4	23,0	27,4	27,5	32,3	37,8	29,1	33,0	38,9

T a b e l a 4. Wpływ rodzaju i udziału nanonapełniacza oraz metody i temperatury homogenizacji na względną zmianę udarności Charpy'ego (ΔU) nanokompozytu

T a b l e 4. The influence of the type, amount of nanofiller and also homogenization method and temperature on the relative changes in Charpy impact strength (ΔU) of the obtained nanocomposite

		Metoda homogenizacji																	
		MU			SZH			MU + SZH			MU			SZH			MU + SZH		
Zawartość nanonapełniacza, % mas.		1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0
		ΔU , %																	
Kompozyt		RenPIM-VG 5286/Nanobent [®] ZR1									RenPIM-VG 5286/Nanobent [®] ZR2								
Temperatura homogenizacji, °C	20	11,4	16,2	19,0	16,2	21,0	26,0	17,5	23,0	32,3	11,0	15,2	17,5	15,9	20,0	24,4	17,3	22,0	29,6
	35	17,0	26,1	34,0	42,1	62,4	74,0	49,0	72,4	86,1	16,3	25,0	31,4	36,4	54,0	69,3	44,0	66,0	79,9
	50	32,4	38,4	49,5	72,3	89,0	106,1	89,3	112,0	140,0	30,0	36,2	42,9	68,4	82,0	98,6	74,3	103,1	123,9
Kompozyt		RenPIM-VG 5287/Nanobent [®] ZR1									RenPIM-VG 5287/Nanobent [®] ZR2								
Temperatura homogenizacji, °C	20	10,1	13,4	17,0	15,0	20,2	23,5	16,0	20,5	25,2	10,0	14,2	17,5	15,1	19,0	23,0	17,0	21,3	34,5
	35	14,2	23,0	28,5	34,0	46,9	53,8	40,8	52,0	64,3	16,0	23,8	30,2	35,2	48,2	55,6	43,2	54,2	66,3
	50	26,5	33,0	37,2	59,9	66,1	88,9	64,2	76,0	108,9	27,0	33,9	38,8	60,5	70,3	91,2	65,3	77,7	108,2
Kompozyt		RenCast FC55/Nanobent [®] ZR1									RenCast FC55/Nanobent [®] ZR2								
Temperatura homogenizacji, °C	20	10,0	15,1	17,2	15,0	20,3	24,1	17,0	21,9	27,7	10,1	13,9	16,5	14,0	18,5	23,3	16,3	20,1	26,5
	35	16,4	23,0	31,0	36,5	52,1	62,3	45,0	67,5	78,3	15,9	22,8	28,0	33,9	50,0	63,4	42,4	63,1	69,5
	50	28,3	33,9	42,0	68,3	79,0	100,9	49,0	93,2	120,8	27,5	33,5	40,5	62,0	74,5	94,2	75,9	89,0	111,8
Kompozyt		RenPIM-VG 5234/Nanobent [®] ZR1									RenPIM-VG 5234/Nanobent [®] ZR2								
Temperatura homogenizacji, °C	20	10,1	13,9	16,0	15,4	19,5	23,1	16,1	19,9	24,0	9,0	13,8	17,0	15,2	18,0	22,3	16,1	20,6	23,4
	35	14,0	20,8	28,0	39,4	49,9	61,0	38,9	50,0	61,2	15,3	24,3	28,9	34,1	47,5	54,6	40,6	51,9	62,3
	50	26,3	32,4	36,0	62,4	74,1	105,9	72,4	84,5	104,5	27,0	33,1	38,5	60,0	68,5	88,9	68,6	75,4	101,5

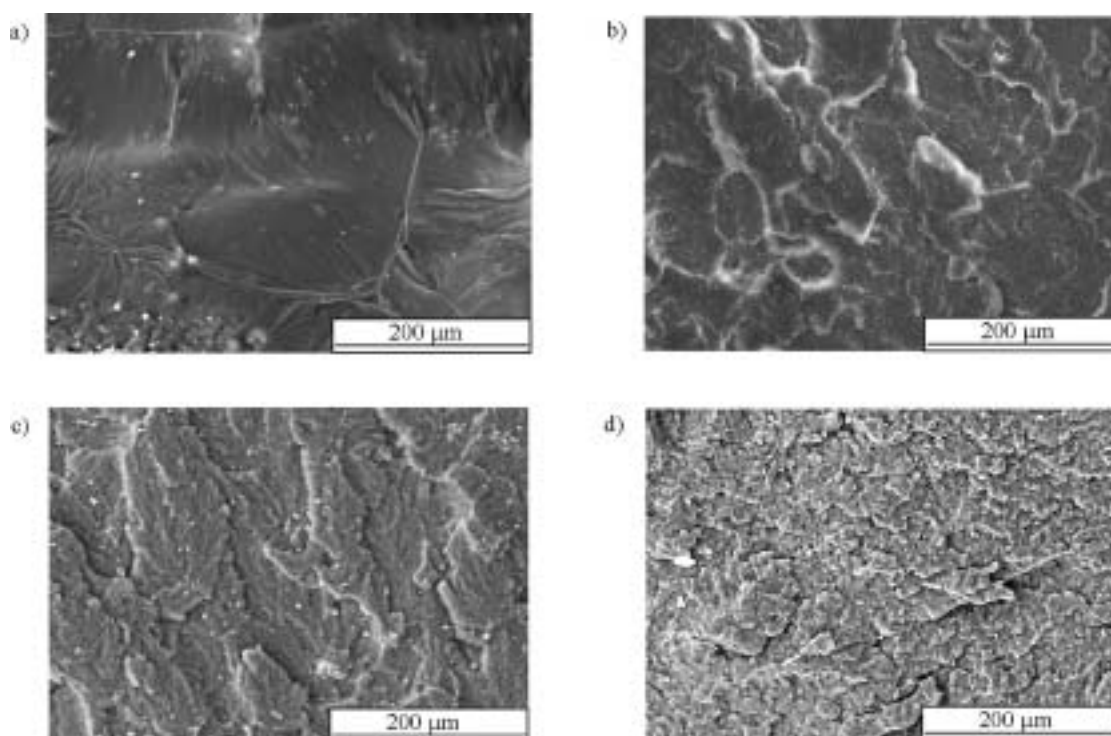
udarność, przy czym zgodnie z oczekiwaniami najwyraźniejsze zmiany zachodzą w przypadku kompozytów z nanonapełniaczem Nanobent[®] ZR1. Należy przy tym zauważyć, że bardzo dużą rolę odgrywa tu temperatura oraz sposób homogenizacji. Spośród przebadanych przez nas próbek największym wzrostem charakteryzował się kompozyt RenPIM-VG 5286/3 % mas. Nanobent[®] ZR1 homogenizowany w temp. 50 °C metodą mieszaną (MU + SZH) (tabela 4).

Morfologia i struktura nanokompozytów

Mikrofotografie SEM kruchych przełomów badanych kształtek wykazały znaczne różnice w morfologii kompozytów PUR z dodatkiem nanonapełniacza. Na zdjęciu nienapełnionej utwardzonej żywicy PUR (rys. 2a) obserwujemy tylko niewielkie bruzdy powstałe na skutek przełomu. Na zdjęciach próbek zawierających Nanobent[®] ZR1 widoczne stają się fragmenty w postaci poszarpanych płytek, a rozróżnienie faz (żywicy i napełniacza) jest trudne. Taka morfologia wynika z warstwowej budowy glinokrzemianu oraz z jego organofilowego charakteru ułatwiającego dobrą mieszalność z badanymi żywicami. Można także zaobserwować wyraźny wpływ na morfologię powierzchni zastosowanej metody homogenizacji. W przypadku kompozytu RenPIM-

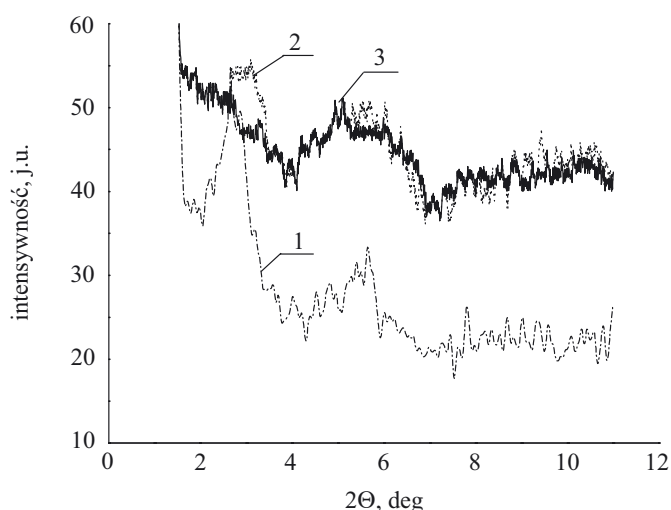
-VG 5286/3 % mas. Nanobent[®] ZR1 wytwarzanego przy użyciu myjki ultradźwiękowej (MU) (rys. 2b) w przełomie widać wspomnianą wcześniej strukturę poszarpanych płytek, ale jest ona mniej rozbudowana przestrzennie, niż w kompozytach uzyskiwanych z zastosowaniem homogenizacji SZH (rys. 2c) lub homogenizacji mieszanej (MU + SZH, rys. 2d). Dzięki wykorzystaniu kilkustopniowej homogenizacji mieszanej struktura przełomu charakteryzuje się wyraźną, regularną budową warstwową.

Krzywe WAXS kompozytów RenPIM-VG 5286/3 % mas. Nanobent[®] ZR1 homogenizowanych w temp. 50 °C pokazano na rys. 3. W przypadku homogenizacji MU + SZH (krzywe 1 i 2) obserwuje się maksimum dla kąta $2\theta = 2,6$ deg, co odpowiada odległości pomiędzy płytkami bentonitu około 32 Å. Świadczy to o możliwości tworzenia się nanokompozytu o strukturze interkalowanej, w której polimer penetruje galerie płytek glinokrzemianu (odległość pomiędzy płytkami w wyjściowych nanonapełniaczach Nanobent[®] wynosi ok. 25 Å). Z kolei, w przypadku kompozytu zdyspergowanego metodą mieszaną (MU + SZH) obserwujemy zanik omawianego piku na krzywej WAXS (krzywa 3), co może dowodzić pełnego rozsunięcia i rozproszenia płytek bentonitu w osnowie polimerowej, tj. utworzeniu nanokompozytu o strukturze eksfoliowanej.



Rys. 2. Zdjęcia SEM kruchych przełamów próbek utwardzonych kompozytów żywic poliuretanowych: a) RenPIM-VG 5286, b) RenPIM-VG 5286/3 % mas. Nanobent® ZR1 zdyspergowany za pomocą MU, c) RenPIM-VG 5286/3 % mas. Nanobent® ZR1 zdyspergowany za pomocą SZH, d) RenPIM-VG 5286/3 % mas. Nanobent® ZR1 zdyspergowany za pomocą MU + SZH; temperatura homogenizacji kompozytów (b, c, d) wynosiła 50 °C

Fig. 2. SEM images of brittle fracture in cured polyurethane resin composite; a — RenPIM-VG 5286, b — RenPIM-VG 5286 + 3 wt. % Nanobent® ZR1 dispersed with ultrasound bath, c — RenPIM-VG 5286 + 3 wt. % Nanobent® ZR1 dispersed with high-speed homogenizer, d — RenPIM-VG 5286 + 3 wt. % Nanobent® ZR1 dispersed with ultrasound bath and high-speed homogenizer. Homogenization temperature for b, c and d composites — 50 °C



Rys. 3. Krzywe WAXS kompozytów RenPIM-VG 5286/3 % mas. Nanobent® ZR1 zdyspergowanych za pomocą: 1 — MU, 2 — SZH, 3 — MU + SZH; temperatura homogenizacji wynosiła 50 °C

Fig. 3. WAXS profiles of the obtained RenPIM-VG 5286 with 3 wt. % Nanobent® ZR1: 1 — dispersed with ultrasound bath, 2 — dispersed with high-speed homogenizer and 3 — dispersed with ultrasound bath and high-speed homogenizer. Homogenization temperature — 50 °C



Rys. 4. Widok elementów przekładni robota kuchennego wykonanych z kompozytu RenPIM-VG 5286/3 % mas. Nanobent® ZR1

Fig. 4. Elements of food multi-processor made from RenPIM-VG 5286 + 3 wt. % Nanobent® ZR1 composites

Prototyp wykonany metodą Vacuum Casting

Motywy zastosowania technologii VC do wykonania prototypu badawczego zespołu przekładni robota kuchennego była niedostateczna wytrzymałość prototypów wytworzonych techniką stereolitografii, eliminu-

jąca możliwość zastosowania takich elementów do badań stanowiskowych. Otrzymane przez nas w toku omawianej pracy elementy przekładni przeszły pomyślnie próby stanowiskowe i stanowiły modele do wytwarzania form wtryskowych odpowiednich kształtek, obecnie produkowanych w ww. Firmie (rys. 4).

WNIOSKI

— Użyte do napełniania handlowych PUR nanonapełniacze Nanobent[®] ZR1 i ZR2 łatwo mieszały się z żywicami i nie wykazywały sedymentacji w kompozycji poliuretanowej.

— Dodatek nanonapełniaczy Nanobent[®] ZR1 i ZR2 do PUR wyraźnie poprawił wytrzymałość utwardzonych kompozytów w porównaniu z właściwościami wyjściowej żywicy. Wytrzymałość na rozciąganie zwiększyła się o 80 %, twardość wg Brinella o 60 %, a udurowienie bez karbu o 140 %.

— Istotny wpływ na właściwości mechaniczne nanokompozytów wywierały: rodzaj nanonapełniacza, jego zawartość w kompozycji, temperatura oraz metoda homogenizacji układu. Najkorzystniejszym układem okazał się kompozyt RenPIM-VG 5286 z 3 % mas. dodatkiem nanonapełniacza Nanobent[®] ZR1 homogenizowany wieloetapowo za pomocą myjki ultradźwiękowej i szybkoobrotowych homogenizatorów, w temp. 50 °C.

— Modele prototypowe wykonane metodą Vacuum Casting mogą służyć do testowania nowych konstrukcji układów przeniesienia napędów wykonanych z tworzyw polimerowych. Technologia VC pozwala ponadto, na etapie przygotowania modeli badawczych przekładni zębatych, na wyeliminowanie kosztownych metalowych matryc.

Praca była finansowana przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji w ramach projektu R03 021 02 i R03 0004 04.

LITERATURA

- Alexandre M., Dubois P.: *Mater. Sci. Eng.* 2000, **28**, 1.
- Duquesne S., Le Bras M., Bourbigot S., Delobel R., Camino G., Eling B., Lindsay Ch., Roels T.: *Polym. Degrad. Stab.* 2001, **74**, 493.
- Lefebvre J., Bastin B., Le Bras M., Duquesne S., Paleja R., Delobel R.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **88**, 28.
- Tortora M., Gorrasi G., Vittoria V., Galli G., Ritrovati S., Chiellini E.: *Polymer* 2002, **43**, 6147.
- Chen T. K., Tien Y. I., Wie K. H.: *Polymer* 2000, **41**, 1345.
- Bereta M., Lindsay C., Pans G., Camino G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 1179.
- Le Baron P. C., Wang Z., Pinnavaia T. J.: *Appl. Clay Sci.* 1999, **15**, 11.
- Yao K. J., Song M., Houston D. J., Luo D. Z.: *Polymer* 2002, **43**, 1017.
- Rebab A., Salahuddin N.: *Mater. Sci. Eng. A* 2005, **399**, 368.
- Wang Z., Pinnavaia T. J.: *Chem. Mater.* 1998, **10**, 3769.
- Berta M., Lindsay C., Pans G., Camino G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 1179.
- Chen T. K., Tien Y. I., Wei K. H.: *Polymer* 2000, **41**, 1345.
- Tien Y. I., Wei K. H.: *Polymer* 2001, **42**, 3213.
- Biswas M., Ray S. S.: *Adv. Polym. Sci.* 2001, **155**, 167.
- Zawada A., Boczkowska A., Ziemkowska W., Kunicki A., Pietrzykowski A., Olszyna A.: *Kompozyty* 2006, **1**, 79.
- Boczkowska A., Marczewski M., Sienkiewicz B., Pietrzykowski A., Kunicki A., Ziemkowska W., Zawada A., Olszyna A.: *Inż. mater.* 2006, **6**, 1323.
- Ryszkowska J., Jurczyk-Kowalska M., Dębowski M., Florjańczyk Z., Kurzydłowski K. J.: *Inż. mater.* 2006, **6**, 1315.
- Kuan H. C., Chuang W. P., Ma C. C., Chiang C. L., Wu H. L.: *J. Mater. Sci.* 2005, **40**, 179.
- Corcione C. E., Prinari P., Cannoletta D., Mensiteri G., Maffezzoli A.: *Int. J. Adhes. Adhes.* 2008, **28**, 91.
- Oleksy M., Heneczowski M., Galina H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **3**, 793.
- Oleksy M., Heneczowski M., Galina H.: *Polimery* 2007, **52**, 345.
- Oleksy M., Heneczowski M., Budzik G.: *Polimery* 2008, **53**, 60.
- Sobolak M., Budzik G.: *Rapid Prototyping J.* 2008, **14**, 197.
- Budzik G., Marciniak A., Markowski T., Oleksy M., Cygnar M.: *Archiv. Foundry Eng.* 2009, **9**, 137.
- Żywice narzędziowe i modelarskie, Katalog produktów firmy Huntsman.
- Polyurethanes, <http://www.mouldlife.co.uk>

Otrzymano 25 VIII 2009 r.