

MARIUSZ OLEKSY^{1),*}, RAFAŁ OLIWA¹⁾, MACIEJ HENECZKOWSKI¹⁾,
BEATA MOSSETY-LESZCZAK¹⁾, HENRYK GALINA¹⁾, GRZEGORZ BUDZIK²⁾

Kompozyty żywicy epoksydowej z modyfikowanymi bentonitami dla potrzeb przemysłu lotniczego

Streszczenie — Sporządzono kompozyty na osnowie handlowej, dianowej żywicy epoksydowej Epidian 6 (EP6) napełnionej bentonitem Specjal (BS), modyfikowanym IV-rz. solami amoniowymi (QAS). Przedstawiono wpływ zawartości modyfikowanego bentonitu (1,5–4,5 % mas.) na właściwości użytkowe otrzymanych nanokompozytów oraz laminatów na osnowie wytwarzanych nanokompozytów, wzmacnianych tkaninami z włókien szklanych. Oceniano właściwości mechaniczne oraz odporność na płomień otrzymanych nanokompozytów pod kątem ich wykorzystania w elementach konstrukcji lotniczych. Stwierdzono, że nanokompozyty na osnowie żywicy EP6 z dodatkiem BS modyfikowanego QAS oraz laminaty na osnowie tych nanokompozytów wykazywały znacznie lepszą odporność na płomień, niż nienapełniona żywica.

Słowa kluczowe: żywica epoksydowa, nanonapełniacze, glina smektyczna, organogliny, nanokompozyty, laminaty, właściwości mechaniczne, uniepalnianie.

COMPOSITES OF EPOXY RESIN WITH MODIFIED BENTONITES FOR AVIATION INDUSTRY

Summary — Composites were prepared from commercial bisphenol A based epoxy resin Epidian[®] 6 (EP6) filled with bentonite Specjal (BS) modified with quaternary ammonium salts (QAS) (Fig. 2). The paper describes the influence of the modified bentonite content (1.5–4.5 wt. %) on the application properties of the as-prepared nanocomposites and laminates made from them, reinforced with glass fibre fabrics. The mechanical and flame resistant properties of the nanocomposites were investigated in view of their possible application in aircraft structural components (Table 1, 2; Figs. 3, 4). Nanocomposites consisting of EP6 resin matrix and BS modified with QAS as well as the laminates prepared from them displayed markedly improved flame resistance compared to the unfilled resin.

Keywords: epoxy resin, nanofillers, smectic clay, organoclays, nanocomposites, laminates, mechanical properties, fire retardancy.

WSTĘP

Kompozyty polimerowe stanowią nowoczesną i jedną z najbardziej prędko rozwijających się grup materiałów konstrukcyjnych [1–7]. Składają się z polimerowej osnowy oraz fazy w niej rozproszonej, którą jest materiał wzmocnienia, np. włókno szklane lub węglowe. Głównym zadaniem osnowy jest przenoszenie znacznej części obciążenia na fazę wzmacniającą charakteryzującą się dużym modułem sprężystości, ponadto utrzymanie spójności kompozytu, ochrona włókien przed procesem zużycia oraz zapewnienie odpowiedniej wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe. Polimerowe kompozyty cechuje niezwykle korzystny stosunek wytrzymałości do

gęstości. Można je łatwo kształtować i projektować w zależności od potrzeb [8–10]. Jednym z największych odbiorców kompozytów polimerowych jest przemysł lotniczy [11], gdzie następuje dynamiczny wzrost obszaru zastosowania takich materiałów do wytwarzania głównych oraz pomocniczych części konstrukcji lotniczych, takich jak: elementy poszycia, dźwigary, łopaty, elementy podwozia, stateczniki, klapy, i wiele innych. W latach 70. udział kompozytów w konstrukcjach lotniczych (samoloty i konstrukcje wojskowe) był niewielki i nie przekraczał kilku procent. W stosowanych obecnie samolotach udział ten waha się w przedziale 20–30 %, a w najnowszej konstrukcji firmy Boeing, modelu 787 – „Dreamliner” przekracza 50 % (rys. 1.) [12].

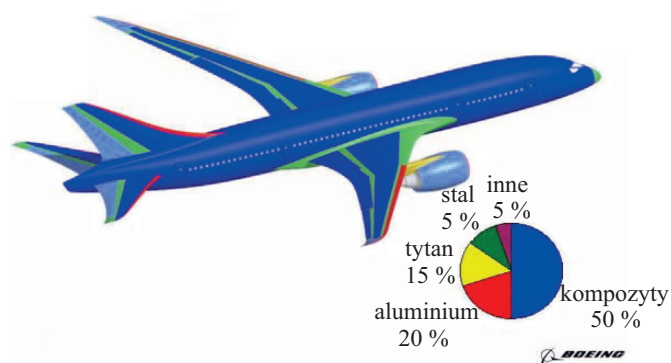
Ma to decydujący wpływ na zmniejszenie masy samolotu, a w konsekwencji mniejsze niż w starych konstrukcjach zużycie paliwa (o ok. 20 %), a także mniejsze o 30 % koszty utrzymania w gotowości do lotu.

Zastosowanie kompozytów umożliwi także dopasowanie charakterystyk mechanicznych i fizycznych za-

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

²⁾ Politechnika Rzeszowska, Katedra Podstaw Konstrukcji Maszyn, ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów.

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



Rys. 1. Wykorzystanie materiałów kompozytowych w kadłubie pasażerskiego samolotu Boeing 787 [12]

Fig. 1. Use of composite materials in the body of passenger airplane Boeing 787 [12]

równy wzmocnienia, jak i polimerowej osnowy do wymagań wytwarzanych, określonych elementów budowy. Właściwie dobrana polimerowa osnowa powinna zapewniać stosowanym w przemyśle lotniczym kompozytom dużą odporność na szoki termiczne, odporność na czynniki atmosferyczne, znakomitą wytrzymałość mechaniczną, długi czas eksploatacji, a także podwyższoną odporność na płomień, w przypadku zaś wystąpienia pożaru niegenerowanie toksycznych spalin i dymów. Ponadto materiały stanowiące osnowę kompozytów powinny charakteryzować się względnie niską temperaturą utwardzania i wykazywać doskonałą adhezję do stosowanych włókien wzmacniających, zapewniającą odpowiednią wytrzymałość połączeń z włóknami i lepsze przenoszenie obciążeń [13, 14].

W charakterze osnowy w kompozytach chemoutwardzalnych najczęściej wykorzystuje się żywice epoksydowe (EP) lub nienasycone żywice poliestrowe (UP). UP są zdecydowanie tańsze i mają mniejszą lepkość, co znacznie ułatwia ich stosowanie, mają jednak gorszą wytrzymałość mechaniczną, chemiczną i termiczną oraz większy skurcz przetwórczy, utrudniający zapewnienie odpowiedniej dokładności wymiarowej wytwarzanych wyrobów [15, 16].

W ostatnich kilkunastu latach szczególnym zainteresowaniem cieszą się nanomateriały i nanokompozyty polimerowe [17–21]. Nanokompozyty polimerowe to nowa jakościowo grupa materiałów otrzymywanych w wyniku modyfikacji tradycyjnych wielkocząsteczkowych tworzyw na drodze wprowadzenia i rozproszenia w polimerowej osnowie dodatków zdyspergowanych do wymiarów nanometrycznych. Niewielki stopień napełnienia (zwykle nieprzekraczający 5 % mas.), a jednocześnie dobre zdyspergowanie nanonapełniacza powoduje wielokrotne zwiększenie (nawet 100 razy) powierzchni międzyfazowej w nanokompozycie w porównaniu z powierzchnią międzyfazową tradycyjnego kompozytu (mikrokompozytu). Zwiększa się możliwość tworzenia wiązań chemicznych, oddziaływań van der Waalsa, elektrostatycznych lub innego typu pomiędzy łańcuchami

polimeru (osnową) a cząstkami nanonapełniacza, a efektem tego jest poprawa właściwości mechanicznych, większa stabilność termiczna, odporność chemiczna (np. na działanie rozpuszczalników), korzystniejsze właściwości optyczne (poprawa przezroczystości), mniejszy współczynnik rozszerzalności cieplnej, większa zdolność tłumienia ognia i poprawa właściwości barierowych. Jako nanonapełniacze najczęściej stosuje się modyfikowane glinokrzemiany warstwowe (napełniacze 1D), nanorurki węglowe i nanowłókna (2D), krzemionkę koloidalną, poliedryczne silseskwioxany, nanocząstki metaliczne, tlenki i węgliki żelaza, tytanu, cynku, itp. (3D). Ze względu na dostępność i niską cenę, najpowszechniej w przemyśle wykorzystuje się modyfikowane glinokrzemiany.

Doświadczenie zdobyte w pracach poświęconych nanokompozytom na osnowie żywicy syntetycznych [22–25], pozwoliło nam na podjęcie badań nad opracowaniem kompozycji żywicy epoksydowej z dodatkiem nanonapełniacza (modyfikowanego bentonitu), wykorzystywanych następnie do otrzymywania kompozytów z tkaninami z włókien szklanych (laminatów). Jednym z podstawowych celów było wytworzenie kompozycji o lepszych właściwościach mechanicznych oraz zmniejszonej palności, mogącej znaleźć zastosowanie do produkcji elementów konstrukcji lotniczych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Bentonit „Specjal” (**BS**) – produkt techniczny dostarczony przez Zakłady Górniczo-Metalowe „ZĘBIEC SA” w Zębcu k/Starachowic.

– Chlorek benzylododecyldimetyloamoniowy (**QAS1**), oraz chlorek didodecyldimetyloamoniowy (**QAS2**), obydwaj produkcji Xiamen Pioneer Technology Inc., Chiny.

– Dianowa żywica epoksydowa Epidian 6 (**EP6**), zawierająca średnio 1,11 ugrupowań 4,4'-difenyleno-2,2-propanu w cząsteczce, oraz utwardzacz (trietylenotetramina, **Z-1**) – produkty Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzyna-Ciech” w Nowej Sarzynie.

– Tkaniny szklane o gramaturze: 163 (**TS 163**), 200 (**TS 200**), 280 (**TS 280**) g/m² i splocie skośnym 2/2 dostarczone przez firmę Alchem w Rzeszowie.

Wszystkie materiały stosowano bez dodatkowego oczyszczania lub modyfikacji.

Modyfikacja bentonitów IV-rzędowymi solami amoniowymi

W niniejszej pracy wykorzystano opisaną wcześniej procedurę modyfikacji glin smektycznych za pomocą czwartorzędowych soli amoniowych [26, 27]. Polegała ona na wprowadzeniu wodnych roztworów czwartorzędowych soli amoniowych do zawiesiny bentonitu w wo-

dzie, odsączeniu nadmiaru roztworu, wysuszeniu zmodyfikowanego w ten sposób bentonitu, rozdrobieniu i wydzieleniu odpowiedniej frakcji powstałej organoglini.

Przygotowanie kompozycji żywicy epoksydowej z dodatkiem modyfikowanych bentonitów

Przygotowano kompozycje EP6 z udziałem 0; 1,5; 3,0 lub 4,5 % mas. bentonitu Specjal, modyfikowanego QAS1 i QAS2. Żywicę epoksydową wstępnie mieszano z nanonapełniaczem za pomocą wolnoobrotowego mieszadła mechanicznego, z prędkością obrotową 500 min^{-1} , a następnie w ogrzonym do temp. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mieszalniku ultradźwiękowym przez 30 min. Uzyskane w ten sposób kompozycje homogenizowano w szybkoobrotowym mikserze z płaszczem termostatującym, również w temp. $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Elementem homogenizującym było mieszadło turbinowe z wirnikiem o średnicy 50 mm, a prędkość obrotowa wynosiła 5000 min^{-1} . Czas homogenizacji w mikserze wynosił 30 min. Otrzymane kompozycje poddano następnie obróbce w homogenizatorze szybkoobrotowym z przystawką do ucierania, zapewniającym szybkość ścinania rzędu 10^3 s^{-1} . Czas trwania tej operacji wynosił 15 min. Tak przygotowane układy przechowywano do chwili odlewania w temp. ok. $4 \text{ }^\circ\text{C}$, aby zapobiec ich starzeniu. Przygotowane w opisany sposób kompozycje były stabilne, napełniacze nie wykazywały tendencji do sedymentacji w całym cyklu prowadzonych badań (tj. w ciągu ok. 3 miesięcy).

Otrzymywanie kształtek kompozytów EP6 z dodatkiem modyfikowanego bentonitu

Do kompozycji EP6 z udziałem modyfikowanego bentonitu, przygotowanych we wcześniej opisany sposób, dodawano utwardzacz Z-1 w ilości 13 % mas. w stosunku do żywicy, po czym mieszano je za pomocą mieszadła mechanicznego i odpowietrzano w tzw. myjce ultradźwiękowej w temp. $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Kształtki do badań odlewano w laboratoryjnej komorze próżniowej VAKUUM UHG 400 (Firmy Schuechl, Niemcy), stosując formy silikonowe. Kształtki utwardzano w temperaturze pokojowej w ciągu 24 h, a następnie dotwardzano w temp. $100 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 6 h. Pomiary właściwości próbek prowadzono po upływie następnym co najmniej 48 h.

Otrzymywanie laminatów

Kompozycje EP6 z dodatkiem 3 % BS modyfikowanego QAS1 lub QAS2 wykorzystano do wytwarzania kompozytów warstwowych (laminatów) z tkaninami z włókien szklanych o gramaturze: 163, 200 lub 280 g/m^2 i splocie skośnym 2/2. Stosowano kontaktową metodę formowania kompozytów. Po ochłodzeniu kompozycji do temperatury pokojowej dodawano 13 % mas. utwardzacza Z1 (w przeliczeniu na masę żywicy), dokładnie mieszano

i wylewano na powierzchnię tkaniny wzmacniającej, ułożonej na folii teflonowej, rozpostartej na powierzchni polerowanych płaskowników wykonanych ze stali nierdzewnej. Tkaninę wałkowano za pomocą ryflowanego wałka teflonowego do całkowitego jej przesylenia kompozycją żywiczną i usunięcia pęcherzyków powietrza. Po dokładnym przesyleniu tkaniny czynności te powtarzano dla kolejnych dwóch warstw tkaniny. Wierzchnią warstwę kompozytu przykrywano folią teflonową i kolejną płytą stalową oraz ściskano, zapewniając nacisk ok. 10 MPa. Tak otrzymane laminaty utwardzano wstępnie w temperaturze pokojowej przez 24 h, a następnie dotwardzano w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza w temp. $100 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 6 h.

Z tak wytworzonych laminatów o wymiarach $200 \times 300 \text{ mm}$ i zawartości tkaniny szklanej 43–48 %, za pomocą piły tarczowej z natryskiem wodnym wycinano, w kierunku równoległym do osnowy tkaniny, próbki w kształcie pasków o szerokości 10 mm i długości 150 mm, przeznaczone do badania właściwości przy statycznym rozciąganiu, udatności, twardości i wskaźnika tlenowego (LOI). Kształtki te stanowiły także materiał do przygotowania próbek do badania struktury fizycznej laminatów metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Metody badań

Właściwości mechaniczne

— Właściwości wytrzymałościowe laminatów przy statycznym rozciąganiu określono zgodnie z normą ISO 527-1:1998, za pomocą zaopatrzonej w ekstensometr video maszyny wytrzymałościowej typu INSTRON 5967, w temp. $23 \text{ }^\circ\text{C}$, z prędkością rozciągania 2 mm/min .

— Twardość wg Rockwella oznaczono wg normy EN 10109-1, przy użyciu twardościomierza ZWICK 3106, stosując obciążenie wgłębnika równe 358 N. Wynik stanowił średnią arytmetyczną z 10 pomiarów.

— Udatność wg Charpy'ego oznaczano zgodnie z PN-81/C-89029, wykorzystując młot o energii udarowej 1 J, w przypadku próbek EP6 bez tkaniny wzmacniającej, oraz o energii udarowej 4 J w przypadku próbek laminatów.

Struktura fizyczna kompozytów

— Strukturę kompozytów EP6 badano za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) typu „Tesla BS 500” (napięcie przyspieszające 90 kV). Ultra-cienkie ścinki wykonano w temperaturze pokojowej przy użyciu ultramikrotomu „Tesla” stosując świeżo wykonane noże szklane. Ścinki zbierano na powierzchni 10-proc. wodnego roztworu acetonu i umieszczano na standardowych miedzianych siatkach mikroskopowych.

— Rozsuniecie płytek w modyfikowanych bentonitach oraz w kompozytach EP6 z ich udziałem oceniano metodą szerokokątowego rozpraszania promieni rentge-

nowskich (WAXS), zgodnie z prawem Braggów. Pomiary wykonano stosując dyfraktometr typu „Dron 234” (produkcji dawnego ZSRR), z lampą Cu dla pasma K_{α} . Próbki kompozytów EP6 miały postać krążków o średnicy 25 mm i grubości 2 mm.

– Morfologię kruchych przełomów otrzymanych laminatów analizowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) „Jeol 234a” (Japonia). Przełomy uzyskano po ochłodzeniu kształtek w suchym lodzie i ich złamaniu udarowym.

Ocena palności kompozytów

Indeks tlenowy (LOI – limiting oxygen index) badanych próbek oznaczono zgodnie z normą EN ISO 4589-3, w temp. 25 °C za pomocą aparatu produkcji firmy Fire Testing Technology Ltd. (W. Brytania).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Modyfikacja bentonitów

Danych dotyczących efektywności procesu modyfikacji bentonitów (rozsunienia płytek glinokrzemianu) dostarczyły wyniki badań rentgenowskich niemodyfikowanego bentonitu i bentonitu BS modyfikowanego QAS1 (BSQAS1) i QAS2 (BSQAS2) (por. rys. 3). Oznaczenie wykonano na próbkach sproszkowanych napelniaczy, a odległość między płytkami w bentonicie (d_{hkl} , odległość między płaszczyznami 001) obliczono ze wzoru Braggów [29], na podstawie uzyskanych dyfraktogramów [30, 31].

Właściwości mechaniczne kompozytów EP6 z dodatkiem modyfikowanych bentonitów

Wytrzymałość przy statycznym rozciąganiu

W tabeli 1 zestawiono wyniki oznaczeń próbek kompozytów EP6, zawierających BSQAS1 lub BSQAS2 w ilości 1,5–4,5 % mas.

Dodatek modyfikowanych bentonitów do żywicy EP6 skutkowało zwiększeniem wytrzymałości na rozciąganie oraz modułu Younga wytworzonych kompozytów. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości

BSQAS1 w kompozycie obserwujemy wyraźne, wynoszące ok. 53 % zwiększenie naprężenia zrywającego, o ok. 60 % zwiększa się natomiast moduł Younga. Zaobserwowano jednak, że zwiększenie udziału tego napelniacza w kompozycie z 3 % do 4,5 % nie wpłynęło już w istotnym stopniu na poprawę zarówno naprężenia zrywającego, jak i modułu Younga. Prawdopodobnie powyżej pewnej granicznej wartości stężenia tego bentonitu nie następuje już pełniejsze rozproszenie nanonapelniacza w żywicy. Znacznie gorsze wartości naprężenia zrywającego kompozytów i modułu Younga otrzymano w przypadku próbek kompozytów na osnowie EP6 z dodatkiem BSQAS2. Wiąże się to zapewne z utrudnionym wnikiem żywicy pomiędzy płytki bentonitu modyfikowanego IV-rzędową solą amoniową, zawierającą wyłącznie podstawniki alifatyczne (QAS2). Nie uzyskano zatem struktury charakterystycznej dla nanokompozytów (potwierdziły to, omówione w dalszej części artykułu, badania WAXS i TEM).

Twardość wg Rockwella

Twardości wytworzonych kompozytów tylko w niewielkim stopniu zależały od zawartości napelniacza oraz rodzaju QAS użytej do jego modyfikacji (por. tabela 1). Można zauważyć, że twardość wg Rockwella nienapełnionej żywicy EP6 była nieznacznie większa niż jej kompozytów z udziałem modyfikowanych bentonitów.

Udarowość wg Charpy’ego

Wprowadzenie do żywicy EP6 bentonitu Specjal modyfikowanego QAS1 wpłynęło korzystnie na zwiększenie udarowości próbek (tabela 1). Należy jednak zauważyć, że różnica między największymi wartościami udarowości próbek kompozytów EP6 z udziałem 4,5 % i 3 % BSQAS1 mieściła się w granicach błędów pomiaru. Wyraźnie mniejszy przyrost udarowości zaobserwowano natomiast w przypadku kompozytów EP6/BSQAS2.

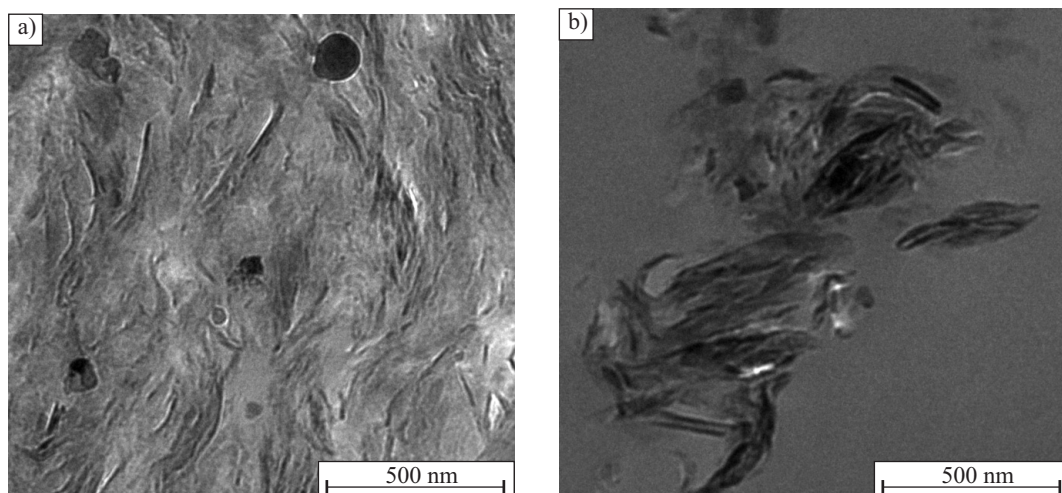
Morfologia i struktura nanokompozytów

Na podstawie mikrofotografii TEM ultracienkich ścinków badanych kształtek stwierdzono, że wieloetapo-

Tabela 1. Wpływ zawartości napelniacza na właściwości mechaniczne kompozytów utwardzonej żywicy epoksydowej EP6 z dodatkiem bentonitu Specjal (BS) modyfikowanego QAS1 lub QAS2

Tabela 1. The effect of filler content on the mechanical properties of the cured epoxy resin EP6 composites containing bentonite Specjal modified with QAS1 or QAS2

Próbka	EP6	EP/BSQAS1			EP/BSQAS2		
		1,5	3,0	4,5	1,5	3,0	4,5
Zawartość napelniacza, % mas.	0,0	1,5	3,0	4,5	1,5	3,0	4,5
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	43,2 ± 2,3	52,5 ± 3,1	65,6 ± 4,5	66,3 ± 2,3	50,3 ± 2,1	56,2 ± 3,2	55,1 ± 3,6
Moduł Younga, GPa	2,92 ± 0,03	3,65 ± 0,03	4,62 ± 0,02	4,69 ± 0,02	3,30 ± 0,01	3,63 ± 0,03	3,59 ± 0,02
Udarowość wg Charpy’ego, kJ/m ²	3,9 ± 0,6	4,5 ± 0,8	6,1 ± 0,6	6,3 ± 0,4	4,2 ± 0,7	4,9 ± 0,3	4,8 ± 0,7
Twardość wg Rockwella, N/mm ²	126,6 ± 1,3	121,3 ± 3,3	118,3 ± 2,7	117,8 ± 1,5	123,5 ± 5,1	119,3 ± 4,9	118,9 ± 3,8



Rys. 2. Mikrofotografie TEM ścinków ultramikrotomowych: a) nanokompozytu EP6 + 3 % BSQAS1, b) mikrokompozytu EP6 + 3 % BSQAS2

Fig. 2. TEM images of ultramicrotome sections of: a) nanocomposite EP6 + 3 % BSQAS1, b) microcomposite EP6 + 3 % BSQAS2

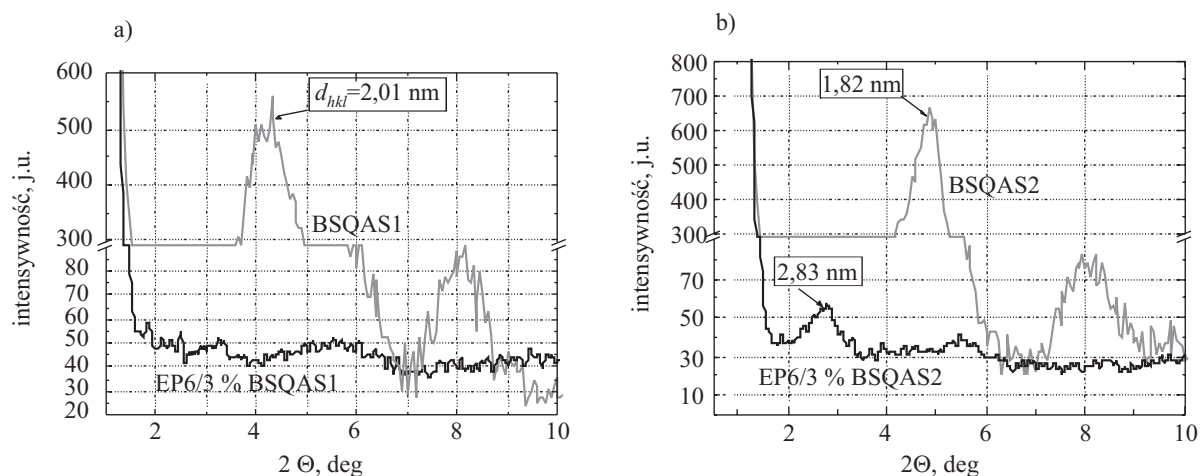
wa procedura dyspergowania bentonitu BS modyfikowanego QAS1 w matrycy EP6 doprowadziła do otrzymania nanokompozytu o strukturze eksfoliowanej (rys. 2a) [32]. Każda z widocznych na mikrofotografii płytek jest izolowana od pozostałych (brak widocznych aglomeratów) a wymiary ich najdłuższych krawędzi są znacznie mniejsze niż 0,5 μm . Widok otrzymanego techniką TEM ścinka kompozytu EP6 + 3 % BSQAS2 w istotnym stopniu różni się od poprzedniego (rys. 2b). Nie obserwuje się tu eksfoliacji napelnacza, widoczne są natomiast jego aglomeraty o wymiarach od kilkuset nm do kilku μm .

Na dyfraktogramie WAXS kompozytów EP6 + 3 % mas. BSQAS1 nie występuje, obecny w modyfikowanym QAS1 bentonicie Specjal, pik przy 2θ równym ok. $4,4^\circ$ (rys. 3a). Potwierdza to utworzenie się w tych kompozytach struktury eksfoliowanej, tj. struktury z pełnym

rozsunieciem i rozseparowaniem płytek bentonitu oraz rozproszeniem ich w matrycy polimerowej. W próbkach kompozytów EP6 + 3 % BSQAS2, odległość między płytkami modyfikowanego bentonitu jest większa o ok. 1,0 nm (rys. 3b) od odpowiedniej odległości płytek w nanonapelniaczu BSQAS2. W tym przypadku prawdopodobnie powstaje struktura interkalowana, w której żywica penetruje galerie płytek modyfikowanego glinokrzemianu, rozsuwając je.

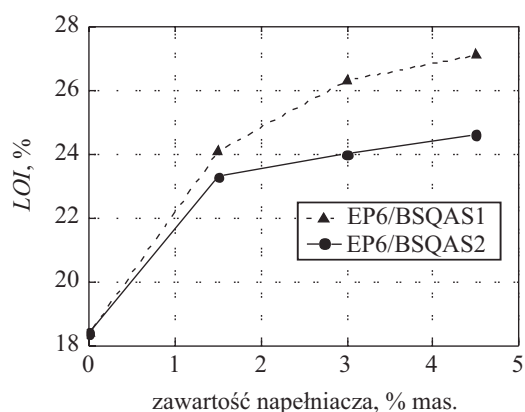
Palność kompozytów EP z udziałem modyfikowanych bentonitów

Dodatek bentonitu modyfikowanego QAS1 lub QAS2 do osnowy polimerowej EP6 spowodował wyraźny wzrost indeksu tlenowego (LOI) (rys. 4). Największą



Rys. 3. Krzywe WAXS: a) bentonitu BSQAS1 i kompozytu EP6 + 3 % BSQAS1 oraz b) bentonitu BSQAS2 i kompozytu EP6 + 3 % BSQAS2

Fig. 3. WAXS curves of: a) bentonite BSQAS1 and composite EP6 + 3 % BSQAS1, b) bentonite BSQAS2 and composite EP6 + 3 % BSQAS2



Rys. 4. Indeksy tlenowe (LOI) kompozytów EP6 z dodatkiem BSQAS1 lub BSQAS2

Fig. 4. Limiting oxygen indices (LOI) of composites EP6 containing BSQAS1 or BSQAS2

wartością LOI, wynoszącą 27,1, charakteryzował się kompozyt EP6 zawierający 4,5 % mas. BSQAS1.

Właściwości mechaniczne laminatów na osnowie EP6 z dodatkiem modyfikowanych bentonitów, wzmacnianych tkaniną szklaną

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że optymalna zawartość modyfikowanych bentonitów w kompozytach epoksydowych mieści się w przedziale 1–3 % mas. Laminaty sporządzono zatem przy

użyciu kompozycji EP6 z dodatkiem 1,5 lub 3,0 % BSQAS1 bądź BSQAS2.

Wytrzymałość przy statycznym rozciąganiu

Stwierdzono, że zwiększenie zawartości BSQAS1 z 1,5 do 3,0 %, w kompozycji EP6 użytej do otrzymywania laminatu, powoduje wzrost średniego naprężenia zrywającego o, odpowiednio, 12 i 20 %, w porównaniu ze średnim naprężeniem zrywającym laminatów wykonanych z udziałem niemodyfikowanej żywicy (średnią obliczono na podstawie pomiarów próbek laminatów z różnymi tkaninami wzmacniającymi) (tabela 2). Średnie przyrosty wartości modułu Younga wynosiły, odpowiednio, 31 i 52 %. Wyraźnie mniejszą poprawę naprężenia zrywającego i modułu Younga wykazywały próbki laminatów na osnowie EP6 z dodatkiem BSQAS2. Średnie przyrosty wynosiły, odpowiednio, 3 i 12 % w przypadku naprężenia przy zerwaniu oraz 14 i 28 % — modułu Younga.

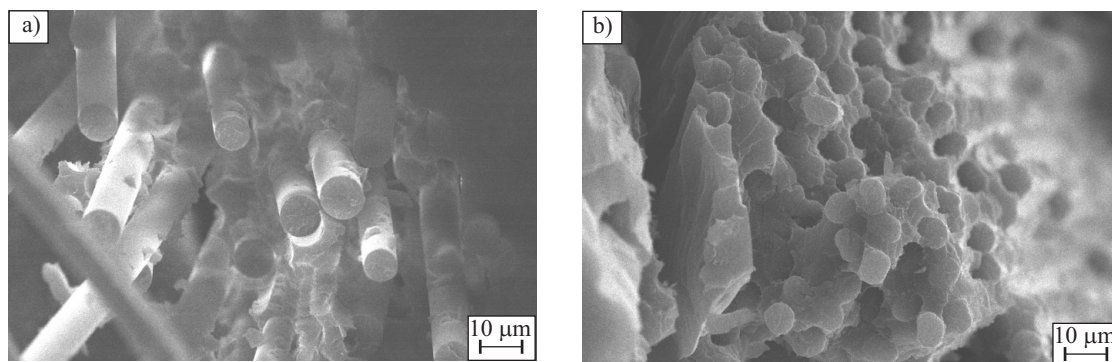
Twardość wg Rockwella

Podobnie, jak w przypadku kompozytów EP6 z udziałem modyfikowanego bentonitu, zauważono niewielki spadek twardości laminatów zawierających bentonity, przy czym najwyraźniejsze pogorszenie tej cechy nastąpiło w wyniku użycia kompozycji na osnowie EP6 z dodatkiem 3 % BSQAS1. Świadczy to o niewielkim uelas-

T a b e l a 2. Wpływ zawartości napełniacza na właściwości mechaniczne oraz palność laminatów wzmacnionych tkaniną szklaną, na osnowie żywicy epoksydowej z dodatkiem bentonitu Specjal (BS) modyfikowanego QAS1 lub QAS2

T a b l e 2. The effect of filler content on the mechanical properties and flammability of glass fabric reinforced laminates with epoxy matrix containing bentonite Specjal (BS) modified with QAS1 or QAS2

	Gramatura tkaniny szklanej g/m ²	Laminaty na osnowie				
		EP	EP6/BSQAS1		EP6/BSQAS2	
		Zawartość modyfikowanego bentonitu, % mas.				
		0,0	1,5	3,0	1,5	3,0
Naprężenie zrywające, MPa	163	140,7 ± 2,3	162,5 ± 4,1	171,0 ± 1,5	151,3 ± 2,8	163,9 ± 1,9
	200	163,0 ± 3,7	179,8 ± 2,9	190,0 ± 6,3	165,5 ± 2,1	176,9 ± 3,2
	280	170,7 ± 5,2	188,3 ± 7,2	207,2 ± 2,3	172,6 ± 2,2	188,2 ± 7,4
Moduł Younga, MPa	163	7 920 ± 29	9 943 ± 33	10 982 ± 29	8 548 ± 41	8 989 ± 18
	200	8 450 ± 31	10 335 ± 27	12 963 ± 29	9 415 ± 19	10 645 ± 36
	280	8 895 ± 15	12 997 ± 28	14 523 ± 29	11 003 ± 27	12 799 ± 52
Udarność wg Charpy'ego, kJ/m ²	163	72,7 ± 1,6	74,6 ± 0,8	78,1 ± 0,9	73,1 ± 1,3	75,9 ± 1,6
	200	89,2 ± 2,1	93,3 ± 1,1	99,5 ± 2,6	91,6 ± 1,7	96,9 ± 2,1
	280	102,9 ± 3,4	110,3 ± 2,7	116,9 ± 1,7	107,6 ± 1,4	109,9 ± 1,4
Twardość wg Rockwella, N/mm ²	163	133,3 ± 1,3	128,1 ± 2,6	127,3 ± 3,4	129,6 ± 2,1	128,4 ± 5,2
	200	169,5 ± 1,3	165,3 ± 2,5	163,2 ± 3,6	167,8 ± 1,5	166,8 ± 1,1
	280	190,9 ± 1,3	188,6 ± 1,8	183,7 ± 4,1	189,3 ± 4,5	187,9 ± 1,3
Indeks tlenowy (LOI), %	163	19,0 ± 0,4	21,9 ± 0,2	23,8 ± 0,3	20,3 ± 0,4	21,9 ± 0,2
	200	19,6 ± 0,2	22,0 ± 0,3	23,9 ± 0,1	21,1 ± 0,2	22,0 ± 0,3
	280	19,7 ± 0,5	22,1 ± 0,1	24,1 ± 0,2	21,2 ± 0,2	22,2 ± 0,4



Rys. 5. Mikrofotografie SEM kruchych przełomów próbek laminatów tkaniny szklanej z osnową: a) EP6, b) EP6 + 3 % BSQAS1
 Fig. 5. SEM micrographs of the brittle fracture surfaces of glass fabric reinforced laminate specimens with a matrix: a) EP6 and b) EP6 + 3 % BSQAS1

tycznieniu wytwarzanych laminatów pod wpływem obecności w żywicy modyfikowanych bentonitów.

Udarność wg Charpy'ego

Dodatek do żywicy epoksydowej EP6 modyfikowanego bentonitu Specjal, skutkował zwiększeniem udarowości uzyskanych laminatów (tabela 2) średnio o 5–11 % w przypadku laminatów z udziałem BSQAS1 i 3–7 % – z udziałem BSQAS2.

Indeks tlenowy (LOI)

Pomiar wartości LOI pasków laminatów również wykazał, że dodatek do żywicy epoksydowej modyfikowanego bentonitu korzystnie wpłynął na ich odporność na płomień (tabela 2). Najlepszy wynik uzyskano w przypadku laminatu EP6 zawierającego 3 % mas. BSQAS1, którego LOI wyniósł 24,1 %, największy zaś przyrost LOI (o ok. 25 %) zanotowano w odniesieniu do laminatu z taką samą osnową, ale ze wzmacniającą tkaniną o najmniejszej gramaturze.

Morfologia wytworzonych laminatów

Na kruchych przełomach laminatów wytwarzanych z żywicy EP6 bez dodatku modyfikowanego bentonitu są widoczne głównie włókna powyrywane z polimerowej osnowy i otwory po nich (rys. 5a). W przypadku laminatów EP6 z 3 % dodatkiem BSQAS1 na przełomach można zaobserwować przełamane włókna tkwiące w osnowie polimerowej (rys. 5b). Świadczy to o korzystnym działaniu modyfikowanego bentonitu polegającym na poprawie przyczepności matrycy epoksydowej do włókna szklanego.

PODSUMOWANIE

– Bentonit Specjal (BS) modyfikowany czwartorzędowymi solami amoniowymi (QAS), użyty w charakterze wypełniacza żywicy epoksydowej EP6 łączy się z nią

mieszając, a otrzymane kompozycje odznaczały się znaczną stabilnością (brakiem sedymentacji).

– Bentonit modyfikowany chlorkiem benzylododecyldimetyloamoniowym (QAS1), wprowadzony do EP6 i z nią homogenizowany za pomocą różnych technik, ulegał eksfoliacji, dzięki temu uzyskano materiał o charakterze nanokompozytu.

– Optymalny dodatek modyfikowanego bentonitu do żywicy epoksydowej mieści się w przedziale 1,5–3,0 % mas.

– Dodatek modyfikowanych bentonitów QAS do żywicy EP6 wpłynął na poprawę właściwości wytrzymałościowych (naprężenia rozciągającego, modułu Younga, udarowości wg Charpy'ego) oraz odporności na płomień utwardzonych nanokompozytów, a także laminatów z tkaninami z włókna szklanego. Najlepsze właściwości wykazywały nanokompozyty zawierające 3 % BSQAS1 oraz laminaty na osnowie takiej kompozycji.

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. Xiaoping H., Shenliang H., Liang Y.: *Compos. Sci. Technol.* 2006, **63**, 155.
2. Mouritz A. P., Mathys Z., Gibson A. G.: *Composites Part A* 2006, **37**, 1040.
3. Yokozeki T., Aoki Y., Ogasawara T.: *Compos. Struct.* 2008, **82**, 382.
4. Atkas L., Altan C. M.: *Polym. Compos.* 2010, **31**, 620.
5. Kornmann X., Rees M., Thomann Y., Necala A., Barbezat M., Thomann R.: *Compos. Sci. Technol.* 2005, **65**, 2259.
6. Oczó K. E.: *Mechanik* 2008, **7**, 579.
7. Imielińska K.: *Kompozyty* 2006, **4**, 19.
8. Swanson S. R.: „Introduction to Design and Analysis with Advanced Composite Materials”, Prentice-Hall, Inc., 1997.

9. Campbell F. C.: „Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials”, Elsevier 2006.
10. Friedrich K., Fakirov S., Zhang Z.: „Polymer nano- to macro-scale”, Springer, 2005.
11. Bieniaś J., Pałka K., Ostapniuk M., Beer K., Surowska B.: *Tworzywa sztuczne w przemyśle* 2011, 3, 70.
12. www.boeing.com
13. Kiliaris P., Papaspyrides C. D.: *Prog. Polym. Sci.* 2009, 35, 902.
14. Sill K., Yoo S., Emrick T.: „Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology”, 1999.
15. Hałas E., Heneczkowski M.: „Wprowadzenie do inżynierii termoodpornych materiałów polimerowych”, OWPRz, Rzeszów 2007.
16. Boczkowska A., Kapuściński J., Lindemann Z., Witemberg-Perzyk D., Wojciechowski S.: „Kompozyty”, WPW, Warszawa 2003.
17. Olejnik M.: *Techniczne Wyroby Włókiennicze* 2008, nr 3—4, 67.
18. Kacperski M.: *Kompozyty* 2003, 7, 225.
19. Stodolak E., Zych Ł., Łącz A., Kluczewski W.: *Kompozyty* 2009, 2, 122.
20. Malesa M.: *Elastomery* 2004, 8, 13.
21. Roslaniec Z.: „Nanokompozyty i nanotechnologie polimerowe: badania i perspektywy”, *Zeszyty naukowe PRz, Chemia* z. 20, Rzeszów 2009.
22. Oleksy M., Heneczkowski M., Galina H.: *Polimery* 2006, 51, 799.
23. Oleksy M., Heneczkowski M., Galina H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 3, 793.
24. Oleksy M., Heneczkowski M., Galina H.: *Przem. Chem.* 2010, 89, 1487.
25. Oleksy M., Heneczkowski M., Mossety-Leszczak B., Galina H., Budzik G.: *Inż. Mater.* 2010, 31, 1372.
26. *Pat. pol.* 178 900 (1999).
27. *Pat. pol.* 178 866 (1999).
28. Oleksy M., Heneczkowski M.: *Polimery* 2004, 49, 806.
29. Fijał J., Olkiewicz S.: *Miner. Polon.* 1982, 13, 15.
30. Occelli M. L., Tindawa R. M.: *Clay Clay Miner.* 1983, 31, 22.
31. LeBaron P. C., Wang Z., Pinnavaia T. J.: *Appl. Clay Sci.* 1999, 15, 11.
32. Gołębiowski J., Różański A., Gałęski A.: *Polimery* 2006, 51, 376.

Katedra Chemii i Technologii Polimerów Politechniki Krakowskiej

zaprasza do udziału

w Międzynarodowych Warsztatach

3rd Workshop

„Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry”

Kraków, 25—26 września 2012 r.

Tematyka:

- Surowce odnawialne i z recyklingu do wytwarzania materiałów polimerowych.
- Eko-przyjazne materiały polimerowe ze szczególnym uwzględnieniem poliuretanów.
- Wytwarzanie i modyfikacja nanocząstek oraz ich aplikacja w kompozytach polimerowych.

Informacje: dr hab. inż. Aleksander Prociak, e-mail: aprociak@pk.edu.pl, tel. 12 628 3016.