

PRACE BADAWCZO-WDROŻENIOWE NAD POLSKIMI NANOBENTONITAMI DO NAPEŁNIANIA POLIMERÓW

Maciej Heneczkowski*, Mariusz Oleksy*, Grzegorz Budzik**

*Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych, Politechnika Rzeszowska
ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów, mhen@prz.rzeszow.pl, molek@prz.rzeszow.pl

**Katedra Konstrukcji Maszyn, gbudzik@prz.rzeszow.pl

Streszczenie. Przedstawiono aktualny stan prac nad wdrożeniem do produkcji bentonitów modyfikowanych do napęnlania tworzyw polimerowych i wstępne wyniki efektów ich stosowania w otrzymywaniu kompozytów tworzyw termoplastycznych i chemoutwardzalnych.

Słowa kluczowe: nanobentonity, nanokompozyty, termoplasty, tworzywa chemoutwardzalne, wytrzymałość mechaniczna

WSTĘP

Jednym z efektów projektu badawczego poświęconego otrzymywaniu nanocząstek i zastosowaniu ich do napęnlania polimerów było zainicjowanie prac nad wdrożeniem go w ZGM „Zębiec” w Zębcu k. Starachowic przez zespół złożony z przedstawicieli tej firmy oraz Politechniki Szczecińskiej, Rzeszowskiej i Wrocławskiej. Kierownikiem tego projektu celowego jest prof. dr hab. Tadeusz Spychaj. W artykule przedstawimy wyniki badań uzyskane przez grupę z Politechniki Rzeszowskiej

CEL BADAŃ

Celem badań było opracowanie kompozytów polimerowych z modyfikowanymi bentonitami o charakterze nanokompozytów. Zasadniczą przyczyną podjęcia tych badań była chęć uzyskania materiałów polimerowych o poprawionych właściwościach użytkowych (wytrzymałości mechanicznej, odporności cieplnej) przy zastosowaniu niewielkiego, bo nieprzekraczającego 5%, dodatku modyfikowanego bentonitu.

METODYKA

Bentonit modyfikowany czwartorzędową solą amoniową (QAS) z podstawnikami aakilowymi i arylowym (ZR) uzyskano w skali ćwierćtechnicznej w toku realizacji wspomnianego wcześniej projektu celowego w ZGM „Zębiec” [Heneczkowski i in. 2000]. Bentonit ZR użyto do napełniania poliamidu 6 oraz jego kompozytów dodając, obok odpowiedniej ilości (od 20 do 50% mas.) włókna szklanego, 5,0% mas. tego napełniacza. Kompozyty te otrzymywano metodą wytłaczania mieszającego przy użyciu linii do granulacji z wytłaczarką dwuślismakową współbieżną typu TSK 60, produkcji firmy Theysohn z Niemiec. Granulaty kompozytów poliamidowych wtryskiwano za pomocą maszyny 350 PLUS, produkcji firmy Battenfeld (Austria) i formy z wymiennymi wkładkami. Oznaczenia wytrzymałościowe: naprężenie zrywające, moduł Younga przy rozciąganiu, udarność z karbem wg Charpy’ego oraz Izoda, a także gęstość i skurcz prasowniczy wykonano zgodnie z obowiązującymi normami przedmiotowymi. Ten etap badań był realizowany wspólnie z PPH „Polimarky” w Rzeszowie.

W drugiej części pracy badano wspólnie z Katedrą Konstrukcji Maszyn możliwości zastosowania nanobentonitu ZR do napełniania preakcelerowanych nienasyconych żywic poliestrowych (UP) używanych do odlewania próżniowego z wykorzystaniem technik szybkiego prototypowania (Rapid Prototyping). Jako żywice odlewniczych użyto produktów ZCh „Organika-Sarzyna” o nazwie Polimal® 109-32 RPyK i Polimal® 101-36B sieciowanych nadtlakiem metylo-etyloketonu – Luperox® K-1 produkcji firmy Arkema Inc. (Francja). Obie żywice są preakcelerowane III-rzędowymi aminami.

WYNIKI BADAŃ

Kompozyty poliamidu 6 z modyfikowanymi bentonitami

Otrzymane w toku kompozyty poliamidu z bentonitem ZR wykazują znacznie poprawioną wytrzymałość na rozciąganie (do 25%), lepszy moduł Younga (do 80%), przy niewiele zwiększonej gęstości (tab. 1). Niekorzystną ich cechą jest wyraźnie gorsza

Tabela 1. Właściwości wytrzymałościowe i fizyczne próbek wtryskiwanych z poliamidu 6 i jego kompozytów z nanobentonitem ZR

Table 1. Mechanical and physical properties of injection molded specimens of polyamide 6 and its composites filled of bentonite ZR

Dodatek nanobentonitu do poliamidu, % mas.	Wydłużenie przy zerwaniu, %	Moduł Younga, MPa	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Udarność z karbem (Charpy), kJ/m ²	Udarność z karbem (Izod), kJ/m	Gęstość, g/cm ³
0,0	24,7	2632	70,5	13,6	-	1,11
3,0	24,6	3997	86,6	4,8	5,7	1,12
4,0	8,4	4514	89,0	4,1	4,9	1,12
5,0	4,7	4658	91,0	3,7	4,6	1,13
3,0 ¹⁾	69,4	2959	77,8	6,6	7,5	1,12
4,0 ¹⁾	79,6	3092	75,1	7,0	6,8	1,12
5,0 ¹⁾	75,9	3306	76,6	6,3	6,7	1,12

¹⁾ mieszanki wykonane porównawczo z dodatkiem nanoglinki „Nanofil”, produkcji firmy SÜD CHEMIE (Niemcy).

Tabela 2. Właściwości wytrzymałościowe i fizyczne próbek wtryskiwanych z kompozytów poliamidu 6 z włóknem szklanym (GF) oraz tych kompozytów z 3% dodatkiem nanobentonitu ZR

Table 2. Mechanical and physical properties of injection molded specimens of polyamide 6 and glass fibers (GF) reinforced composites and these filled of 3 wt.% bentonite ZR

Dodatek napelniający ¹⁾ % mas.	Wydłużenie przy zerwaniu, %	Moduł Younga, MPa	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Udarność z karbem (Charpy), kJ/m ²	Udarność z karbem (Izod), kJ/m	Gęstość, g/cm ³	Skurcz wzdłużny, %
20GF + 3ZR	2,1	9750	142,8	8,3	7,4	1,00	
25GF + 3ZR	1,9	11502	148,1	8,5	8,1	1,32	0,26
30GF + 3ZR	2,1	12377	160,9	9,3	9,2	1,37	0,13
45GF + 3ZR	1,8	18452	182,4	10,3	21,0	1,56	0,07
50GF+3ZR	1,8	19604	197,2	12,3	31,1	1,59	0,06
Próbki referencyjne							
20GF	2,9	7874	137,8	13,2	9,4	1,27	-
25GF	3,2	8544	152,4	12,7	12,2	1,32	0,26
30GF	3,1	9622	166,3	14,4	13,6	1,36	0,07
45GF	2,7	16713	206,7	20,1	BP	1,51	0,07
50GF	2,0	18895	199,0	20,3	BP	1,53	0,07

¹⁾ liczby przed symbolami oznaczają ilości wprowadzonego środka

udarność z karbem. Dla kompozytów na podstawie tego polimeru i nanoglinki „Nanofil” nie zauważono podobnej poprawy sztywności i wytrzymałości na rozciąganie, aczkolwiek pogorszenie udarności było mniejsze (tab. 1).

Dla hybrydowych kompozytów poliamidu z włóknem szklanym i bentonitem ZR stwierdzono zbliżone do poprzednich, choć nieco osłabione efekty – zarówno jeśli chodzi o poprawę wytrzymałości, jak i zmniejszenie udarności (tab. 2). Korzystną cechą, która pojawiła się dla kompozytów szklano-bentonitowych było podwyższenie temperatury żarzenia (GWT) i zwiększenie odporności tworzywa na płomień.

Kompozyty nienasyconych żywic poliestrowych z nanobentonitami stosowane do odlewania próżniowego

Stwierdzono (tab. 3), że dodatek bentonitu ZR (1,5 i 3,0%) do handlowych preakcelеровanych UP spowodował znaczną poprawę właściwości mechanicznych (wytrzymałości na rozciąganie, twardości próbek wg Brinella oraz udarności bez karbu). Ułatwiło to wyjmowanie detalu o dość skomplikowanej geometrii z silikonowej formy odlewniczej.

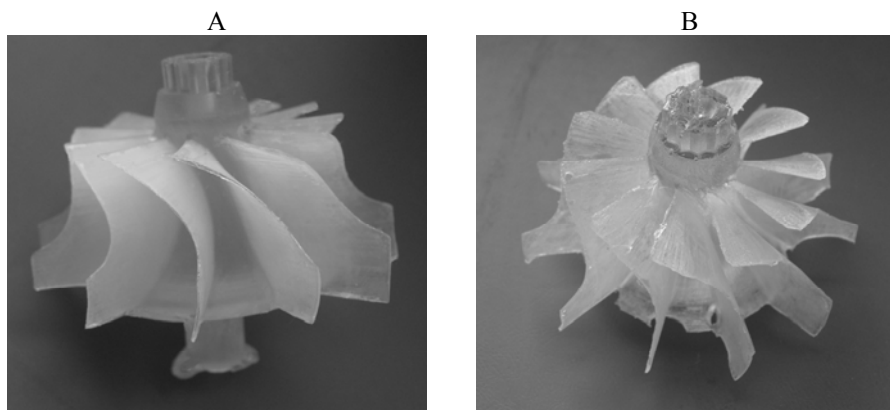
Tabela 3. Wybrane właściwości wytrzymałościowe próbek kompozytów poliestrowych żywic odlewniczych z dodatkiem nanobentonitu ZR

Table 3. Strength properties of specimens of cast unsaturated polyester resins and their bentonite ZR composites

Zawartość bentonitu ZR w kompozycie, % mas.	σ_r , MPa	U_k , kJ/m ²	H_k , N/mm ²	σ_r , MPa	U_k , kJ/m ²	H_k , N/mm ²
	żywica Polimal 109-32 RPyK			żywica Polimal 101-36 B		
0,0	50,0	8,0	86,5	48,0	7,5	81,2
1,5	88,5	16,0	125,2	83,0	15,2	120,1
3,0	94,0	16,9	135,3	89,2	15,9	130,6

σ_r – naprężenie zrywające, U_k – udarność wg Charpy’ego, H_k – twardość wg Brinella

Zaobserwowano także znaczny wpływ stężenia nanonapełniacza w żywicy na jakość odlewanych wyrobów (fot. 1). Przy 3,0% dodatku bentonitu nastąpiło zbyt duże zagęszczenie kompozycji, w wyniku czego nie wypełniła ona dobrze gniazda formy silikonowej (fot. 1B). 1,5% dodatek nanobentonitu okazał się natomiast wystarczający, aby nie pogorszyć płynności a dostatecznie poprawić wytrzymałość odlewu (fot. 1A).



Fot. 1. Wirnik otrzymany z kompozytu na osnowie żywicy Polimal® 109-32 RPyK z 1,5% mas. (A) i 3,0% mas. (B) dodatkiem nanobentonitu

Phot. 1. Appearance of impeller obtained from composite based on Polimal® 109-32 RPyK UP with 1.5 wt.% (A) and 3.0 wt.% (B) addition of nanobentonite

WNIOSKI

Zastosowanie nanobentonitu ZR do napełniania badanych polimerów spowodowało wyraźną poprawę ich cech wytrzymałościowych, sztywności materiału, pogorszenie uderzalności (w przypadku PA6) i poprawę odporności na płomień. Sądzymy, że wkrótce po wdrożeniu do produkcji mogą one stać się ważnym modyfikatorem tworzyw polimerowych.

PIŚMIENNICTWO

Heneczkowski M. 2000. Tiksotropowa kompozycja nienasyconej żywicy poliestrowej i sposób wytwarzania tiksotropowej kompozycji nienasyconej żywicy poliestrowej. Patent Polski 178890.

STUDIES ON THE POLISH NANOBENTONITES FOR FILLING OF POLYMERS

Summary. In the paper has been presented state of studies on introduction into technical practise of modified bentonites as polymers materials fillers and initial results of their application to produce thermoplastic and chemoset polymeric composites.

Key words: nanobentonites, nanocomposites, thermoplastics, chemosets, mechanical strength