

Michał Kacperski<sup>1</sup>

Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

## WSTĘPNE BADANIA NAD WPŁYWEM RODZAJU MODYFIKATORA NA WŁAŚCIWOŚCI NANOKOMPOZYTÓW EPOKSYD/BENTONIT

Przedstawiono wyniki wstępnych prac dotyczących otrzymywania nanokompozytów polimerowych z udziałem żywicy epoksydowej i bentonitu (montmorillonitu). W pracy stosowano zarówno handlowy organobentonit, jak i bentonity modyfikowane we własnym zakresie za pomocą czwartorzędowych soli amoniowych o różnej budowie chemicznej (tab. 1). Stosowano takie modyfikatory, jak: Kamin RMR-50 (mieszanka chlorków alkylotrimetyloamoniowych - łańcuch alkilowy od C<sub>11</sub> do C<sub>17</sub>), Kamin RM2D-50/A (chlorek didecyldimetylo-amoniowy) - producent: ICSO Chemical Production Sp. z o.o., Kędzierzyn Koźle oraz Barquat MB-50 (mieszanka chlorków alkildimetylobenzylu amoniowych - łańcuch alkilowy od C<sub>11</sub> do C<sub>15</sub>) i Barquat PQ-2 (polimeryczny chlorek N,N dimetylo-2-hydroksypropyloamoniowy) - producent: Lonza. Porównawczo stosowano klasyczne napelniacze - kredę i talk. Następnie wytwarzano kompozyty epoksydowe z udziałem napelniaczy w ilości 1 i 5 cz. wag. na 100 cz. wag. żywicy. Badano wpływ rodzaju i ilości napelniacza na wybrane właściwości otrzymanych kompozytów, takie jak wytrzymałość na zginanie (rys. 1), moduł sprężystości przy zginaniu (rys. 2), strzałka ugięcia przy zginaniu (rys. 3), wytrzymałość na rozciąganie (rys. 4), moduł sprężystości przy rozciąganiu (rys. 5), wydłużenie względne (rys. 6) i udarność (rys. 7). Stwierdzono, że stosowane jako nanonapelniacze modyfikowane bentonity poprawiają większość badanych właściwości mechanicznych, w tym szczególnie udarność, oraz mają uelastyczniający wpływ na żywicę epoksydową. Najlepsze właściwości osiągnięto, stosując polimeryczny związek kationowy - Barquat PQ-2. W wielu przypadkach lepsze właściwości uzyskano przy mniejszej zawartości napelniacza (1 cz. wag.), co należy wiązać z łatwiejszą eksfoliacją cząstek nanonapelniacza. W kilku przypadkach uzyskano zaskakująco dobre wyniki dla kompozytów zawierających talk, co może być spowodowane wytworzeniem nanokompozytów z udziałem tego minerału. Prace nad przedstawianym zagadnieniem są kontynuowane.

Słowa kluczowe: żywica epoksydowa, bentonit, montmorillonit, nanokompozyty polimerowe, nanonapelniacze

## PRELIMINARY WORKS ON INFLUENCE OF MODIFIER TYPE ON PROPERTIES OF EPOXY/BENTONITE NANOCOMPOSITES

Results of preliminary works on synthesis of epoxy/bentonite (montmorillonite) nanocomposites were presented in this article. Commercial organobentonite and modified in our laboratory (with different types of quaternary ammonium compounds - Tab. 1) bentonite were used. As modifiers were used Kamin RMR-50 (alkyltrimethyl ammonium chloride - alkyl chain from C<sub>11</sub> to C<sub>17</sub>), Kamin RM2D-50/A (didecyldimethylammonium chloride) - producent: ICSO Chemical Production Sp. z o.o., Kędzierzyn Koźle, Poland oraz Barquat MB-50 (alkyldimethylbenzylammonium chloride - alkyl chain from C<sub>11</sub> to C<sub>15</sub>) i Barquat PQ-2 (polymeric N,N-dimethyl-2-hydroxypropyloammonium chloride) from Lonza Ltd. Also traditional fillers - calcium carbonate and talc were used for comparison. Epoxy composites with modified bentonite and other fillers (1 and 5 weight part by 100 part of epoxy resin) were synthesised and influence of filler type and quantity on such properties as flexural strength (Fig. 1), flexural modulus (Fig. 2), deflection (Fig. 3), tensile strength (Fig. 4), Young's modulus (Fig. 5), elongation at break (Fig. 6) and impact strength (Fig. 7). Addition of modified bentonites to epoxy resin improves most of tested mechanical properties, particularly impact strength and elasticity were improved. Nanocomposites with bentonite modified with polymeric cationic compound - Barquat PQ-2 shows the best properties. In many cases nanocomposites with lower filler content shows better properties than with higher filler content, what is probably connected with easier exfoliation of filler particles. In some cases composites with talc shows very good mechanical properties. Works on presented subject will be continued.

Key words: epoxy resin, bentonite, montmorillonite, polymer nanocomposites, nanofillers

### WSTĘP

Nanokompozyty polimerowe, tj. kompozyty polimerowe, w których choć jeden składnik ma wymiary na poziomie nanometrów (z reguły od 1 do kilkuset nanometrów), są stosunkowo nową grupą materiałów kompozytowych. Choć sama nazwa rozpowszechniła się na początku lat 90. ubiegłego wieku, to badania nad tego typu układami prowadzono już znacznie wcześniej. W ostatnich latach badania nad nanokompozytami poli-

merowymi rozwijają się bardzo dynamicznie, w związku z czym wzrasta liczba publikacji na ten temat [1, 2] i wydaje się, że trend ten zostanie utrzymany w najbliższych latach.

Obecnie wytwarza się nanokompozyty polimerowe z udziałem niemal wszystkich polimerów, tak termoplastycznych, jak i termoutwardzalnych. Jako nanonapelniacze są najczęściej stosowane fulereny i rurki fulere-

<sup>1</sup> dr inż.

nowe (nanorurki węglowe), krzemionka oraz montmorillonit (MMT). Ze względu na dostępność i relatywnie niską cenę dwa ostatnie z wymienionych nanonapełniaczy mają największe szanse na zastosowanie przemysłowe.

Montmorillonit jest szczególnie interesującym nanonapełniaczem, gdyż jako główny składnik bentonitu jest wydobywany w dużych ilościach w różnych częściach świata. Jednak aby z kopalnego montmorillonitu wytworzyć nanokompozyt z udziałem hydrofobowych polimerów, należy poddać go modyfikacji. Więcej informacji na temat montmorillonitu, jego budowy, metod modyfikacji i wytwarzania nanokompozytów można znaleźć we wcześniejszych publikacjach autora [1-3] oraz w monografiach [4, 5].

Żywice epoksydowe są jedną z częściej stosowanych matryc do otrzymywania nanokompozytów z udziałem MMT. Wynika to z ich licznych zastosowań w najnowocześniejszych dziedzinach przemysłu, jak np. lotnictwo czy kosmonautyka.

Ponieważ usieciowane żywice epoksydowe są nietopliwe, jedyną możliwą do zastosowania metodą wytwarzania nanokompozytów jest metoda spęczniania MMT monomerem. Przykładowo Kornmann i in. [6] proces ten prowadzili w następujący sposób: modyfikowany MMT mieszano z żywicą epoksydową w temperaturze 80°C w czasie kilku godzin. Następnie, do tak przygotowanej mieszaniny dodawano utwardzacza, dokładnie mieszano, odpowietrzano pod próżnią i wylewano do formy, gdzie zachodził proces sieciowania, a następnie dosieciowania w temperaturze 110÷160°C w czasie od kilku do kilkunastu godzin. Można także stosować inne sposoby otrzymania omawianych materiałów [7]. Wielu naukowców zajmuje się wpływem różnych czynników na właściwości nanokompozytów epoksydowych. Prace te dotyczą np.: rodzaju użytego do modyfikacji MMT związku amoniowego [8], pojemności sorpcyjnej kationów [6], rodzaju i ilości użytego utwardzacza [9, 10], rodzaju zastosowanej żywicy epoksydowej [11], wartości temperatury procesów mieszania modyfikowanego MMT z żywicą epoksydową oraz sieciowania [7].

Podobnie jak w przypadku termoplastów wprowadzenie stosunkowo niewielkich ilości napełniacza mineralnego (z reguły do 20 cz. wag./100 cz. wag. żywicy), jakim jest modyfikowany MMT, polepsza w sposób zasadniczy wiele właściwości żywicy, takich jak [12, 13]: wytrzymałość na rozciąganie (wzrasta z ok. 0,5 MPa dla żywicy epoksydowej do ok. 8 MPa dla nanokompozytu zawierającego 25÷30% wag. ZMMT), wytrzymałość na ścislenie (wzrasta z ok. 75 MPa dla żywicy epoksydowej do ok. 85 MPa dla nanokompozytu zawierającego 10% wag. ZMMT), współczynnik rozszerzalności cieplnej czy odporność chemiczna. W przypadku niektórych napełniaczy zachowana zostaje wysoka przezroczystość nanokompozytów (nawet przy napełnieniu rzędu 60% [14]) istotna przy zastosowaniach optycznych. Po-

prawie ulega również stabilność termiczna badana metodą TGA oraz zmniejszona zostaje palność.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki wstępnych prac nad modyfikacją montmorillonitu wybranymi czwartorzędowymi związkami amoniowymi oraz zastosowaniem tych związków do otrzymywania nanokompozytów typu żywica epoksydowa/MMT. Praca ta jest realizowana w ramach prac dotyczących nanokompozytów polimerowych prowadzonych od kilku lat w Instytucie Polimerów Politechniki Szczecińskiej [15, 16].

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Charakterystyka surowców

Do badań stosowano bentonit o nazwie handlowej Bentonit SE otrzymany z firmy ZGM „Zębice” w Zębicy, żywicę epoksydową Epidian 6 oraz utwardzacz Z-1 produkcji ZCh Sarzyna w Nowej Sarzynie, a także czwartorzędowe sole amoniowe w postaci roztworów wodnych o nazwach handlowych: Kamin RMR-50 (mieszanina chlorków alkylotrimetyloamoniowych - łańcuch alkilowy od C<sub>11</sub> do C<sub>17</sub>), Kamin RM2D-50/A (chlorek dicylodimetyloamoniowy) - producent: ICSO Chemical Production Sp. z o.o., Kędzierzyn Koźle, oraz Barquat MB-50 (mieszanina chlorków alkylodimetylobenzylu amoniowych - łańcuch alkilowy od C<sub>11</sub> do C<sub>15</sub>) i Barquat PQ-2 (polimeryczny chlorek N,N dimetylo-2-hydroksypropyloamoniowy) - producent: Lonza. Wzory stosowanych czwartorzędowych soli amoniowych zamieszczono w tabeli 1.

TABLICA 1. Nazwy handlowe i wzory chemiczne stosowanych czwartorzędowych soli amoniowych  
TABLE 1. Trade names and chemical structures of quaternary ammonium compounds

Nazwa handlowa związku	Wzór chemiczny
Kamin RMR-50	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Cl}^- \text{N}^+ \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} (\text{CH}_2)_x\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: right;">gdzie x: 11(1%) 13(4%) 15(31%) 17(64%)</p>
Kamin RM2D-50/A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Cl}^- \text{N}^+ \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} (\text{CH}_2)_6\text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_6\text{CH}_3 \end{array}$
Barquat MB-50	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Cl}^- \text{N}^+ \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} (\text{CH}_2)_x\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p style="text-align: right;">gdzie x: 11(40%) 13(50%) 15(10%)</p>
Barquat PQ-2	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{---C---C---C---N}^+ \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{Cl}^- \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$

Porównawczo stosowano do badań dostępne handlowo napełniacze: kredę, talk i organobentonit (modyfikowany bentonit otrzymany z firmy ZGM „Zębiec”).

### Modyfikacja bentonitu

Po wstępnym oczyszczeniu bentonit poddawano modyfikacji za pomocą soli amoniowych. W tym celu w reaktorze o pojemności 1,5 dm<sup>3</sup> umieszczano 900 cm<sup>3</sup> wody destylowanej oraz 50 g bentonitu. Układ ogrzewano do temperatury kilkudziesięciu stopni Celsjusza i, ciągle mieszając, powoli wkraplało roztwór soli amoniowej. Mieszanie kontynuowano przez 2 godziny, a następnie mieszaninę ochładzano i sączono aż do stwierdzenia braku obecności chlorków w przesączu. Następnie tak zmodyfikowany bentonit suszono i stosowano jako napełniacz do żywicy epoksydowych.

### Wytwarzanie nanokompozytów epoksydowych

Modyfikowany bentonit dodawano do żywicy epoksydowej w ilości 1 i 5 cz. wag. na 100 cz. wag. żywicy i mieszano mechanicznie mieszadłem wolnoobrotowym przez 0,5 godz. Następnie kompozycję mieszano przy użyciu mieszadła ultradźwiękowego. W czasie mieszania pojemnik z komponentami zanurzony był w wodzie w celu utrzymania ich temperatury na poziomie 60°C. Później odważano 200 g żywicy zawierającej napełniacz i następnie odpowietrzano w suszarce próżniowej przez 1,5 h, w temperaturze 60°C. Po ostygnięciu żywicy do temperatury pokojowej dodawano do niej 13 części wagowych utwardzacza i mieszano przez 10 minut. Po dokładnym ręcznym wymieszanu żywicę wlewano do formy, w której następowało sieciowanie. Następnie przeprowadzano proces dosięciowania (temperatura - 100°C, czas - 6 godzin).

Po ostudzeniu do temperatury pokojowej odlewy cięto na próbki do badań i badano zgodnie z odpowiednimi normami: PN-EN ISO 527-3 „Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu”, PN-EN ISO 178 „Oznaczanie właściwości podczas zginania” oraz PN-81/C-89029 „Oznaczanie udarności wg Charpy’ego”.

## WYNIKI I Dyskusja

Na rysunkach 1-3 przedstawiono właściwości otrzymanych kompozytów przy statycznym zginaniu. Wyjaśnienie oznaczeń stosowanych na rysunkach podano w tabelicy 2.

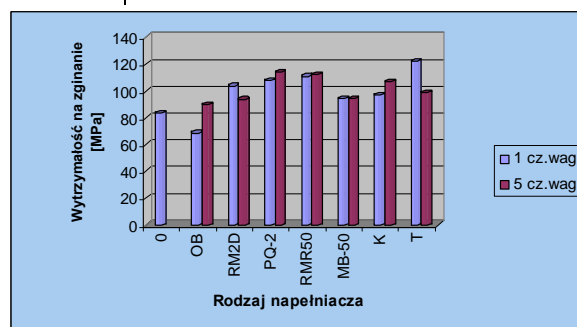
Jak widać na rysunku 1, wytrzymałość na zginanie kompozytów z napełniaczami jest wyższa niż wytrzymałość na zginanie czystej żywicy, z wyjątkiem kompozytu zawierającego 1 cz. wag. organobentonitu. Napełniacze uznawane powszechnie za nanonapełniacze (modyfikowane bentonity) dają kompozyty o wytrzymałości na zginanie zbliżonej do wytrzymałości kompozytów za-

wierających tradycyjne napełniacze, jak talk czy kreda. Można zatem przyjąć, że stosowane nanonapełniacze wpływają na wytrzymałość na zginanie w podobnym stopniu jak napełniacze tradycyjne. Należy także zauważyć, że w badanym zakresie udziałów (1 i 5 cz. wag.) większy udział napełniacza nie zawsze oznacza wyższą wytrzymałość na zginanie.

TABLICA 2. Opis skrótów stosowanych do oznaczenia napełniaczy

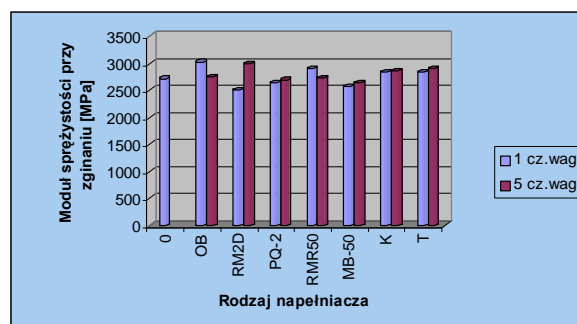
TABLE 2. Description of abbreviations used for fillers

Rodzaj napełniacza	Opis
0	Kompozyt bez napełniacza
OB	Kompozyt zawierający organobentonit
RM2D	Kompozyt zawierający bentonit modyfikowany za pomocą środka Kamin RM2D-50/A
PQ-2	Kompozyt zawierający bentonit modyfikowany za pomocą środka Barquat PQ-2
RMR50	Kompozyt zawierający bentonit modyfikowany za pomocą środka Kamin RMR-50
MB-50	Kompozyt zawierający bentonit modyfikowany za pomocą środka Barquat MB-50
K	Kompozyt zawierający kredę
T	Kompozyt zawierający talk



Rys. 1. Wytrzymałość na zginanie kompozytów zawierających 1 i 5 cz. wag. różnych napełniaczy

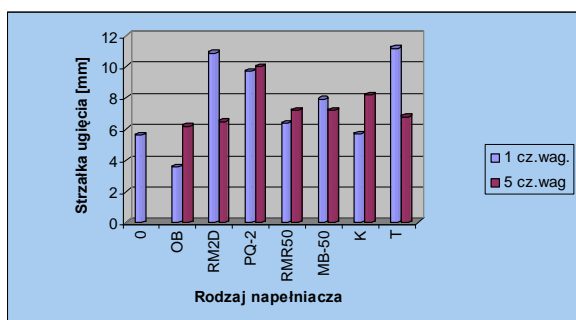
Fig. 1. Flexural strength of composites with 1 and 5 weight part of different kind of fillers



Rys. 2. Moduł sprężystości przy zginaniu kompozytów zawierających 1 i 5 cz. wag. różnych napełniaczy

Fig. 2. Flexural modulus of composites with 1 and 5 weight part of different kind of fillers

Z rysunku 2 wynika, że moduł sprężystości przy zginaniu oscyluje wokół wartości charakterystycznej dla nie-modyfikowanej żywicy (tj. ok. 2750 MPa) i nie zależy



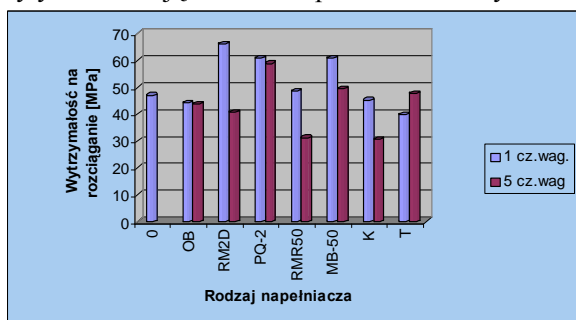
od rodzaju i ilości stosowanego napełniacza (choć w większości przypadków moduł przy zginaniu jest minimalnie większy dla kompozytów zawierających 5 cz. wag. napełniacza).

Rys. 3. Strzałka ugięcia przy zginaniu kompozytów zawierających 1 i 5 cz. wag. różnych napełniaczy

Fig. 3. Deflection of composites with 1 and 5 weight part of different kind of fillers

Jak przedstawiono na rysunku 3, strzałka ugięcia jest niemal dla wszystkich badanych kompozytów wyższa niż dla nienapełnionej żywicy (z wyjątkiem kompozytu zawierającego jedną część wagową organobentonitu). Na podkreślenie zasługują dwa fakty:

- najwyższą strzałką ugięcia charakteryzują się kompozyty zawierające nanonapełniacze modyfikowane



czwartorzędowymi solami amoniowymi o nazwie Kamin RM2D-50/A i Barquat PQ-2,

- bardzo wysoką strzałką ugięcia uzyskano dla kompozytu zawierającego 1 cz. wag. talku.

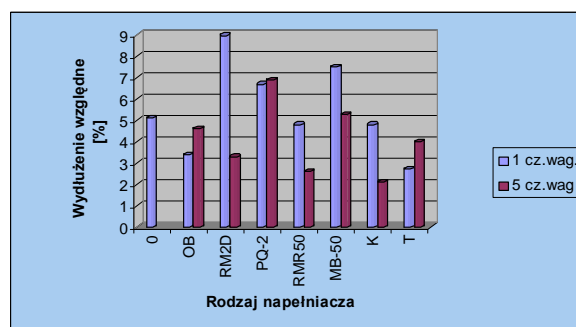
Rys. 4. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów zawierających 1 i 5 cz. wag. różnych napełniaczy

Fig. 4. Tensile strength of composites with 1 and 5 weight part of different kind of fillers

Rys. 5. Moduł sprężystości przy rozciąganiu kompozytów zawierających 1 i 5 cz. wag. różnych napełniaczy

Fig. 5. Young modulus of composites with 1 and 5 weight part of different kind of fillers

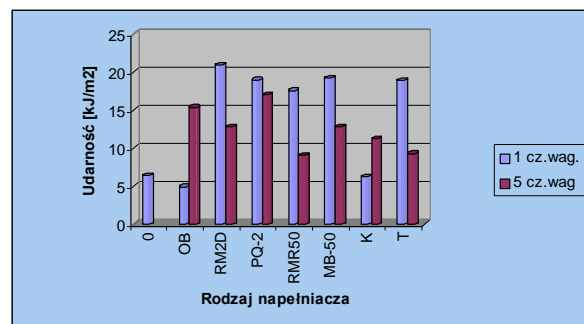
Wytrzymałość na rozciąganie rośnie tylko dla niektórych z badanych kompozytów (rys. 4). Najlepsze rezultaty uzyskano przy zastosowaniu 1 cz. wag. napełniaczy oznaczonych jako RM2D i MB-50 oraz zarówno 1, jak i 5 cz. wag. napełniacza PQ-2. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów z klasycznymi napełniaczami: kredą i talkiem pozostaje na poziomie wytrzymałości żywicy lub poniżej. Ciekawy jest fakt, że niemal dla wszystkich badanych kompozytów wyższą wytrzymałością na rozciąganie charakteryzują się układy z mniejszą zawartością napełniacza (1 cz. wag.). Podobnie jak w przypadku zginania, dodatek napełniaczy prawie nie wpływa na moduł sprężystości przy rozciąganiu (rys. 5). Wyjątkiem są tutaj oba kompozyty zawierające talk, dla których moduł przy rozciąganiu wzrasta. Największe różnice pomiędzy kompozytami są jednak widoczne



w wielkości wydłużenia względnego (rys. 6). Największym wydłużeniem względnym charakteryzują się kompozyty z udziałem 1 cz. wag. napełniaczy oznaczonych jako RM2D i MB-50 oraz zarówno 1, jak i 5 cz. wag. napełniacza PQ-2.

Rys. 6. Wydłużenie względne przy rozciąganiu kompozytów zawierających 1 i 5 cz. wag. różnych napełniaczy

Fig. 6. Elongation at break of composites with 1 and 5 weight part of different kind of fillers



Udarność większości (z wyjątkiem dwóch) badanych kompozytów jest większa niż udarność żywicy niemodyfikowanej. Wzrost udarności jest znaczny i wynosi od ok. 50% do powyżej 200%, przy czym najlepszą udarnością charakteryzują się układy zawierające 1 cz. wag. modyfikowanych bentonitów oraz talku.

Rys. 7. Udarność kompozytów zawierających 1 i 5 cz. wag. różnych napelniaczy

Fig. 7. Impact strength of composites with 1 and 5 weight part of different kind of fillers

## PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania, choć nie zostały jeszcze w pełni zakończone, pozwalają na sformułowanie wielu wniosków. Po pierwsze, stosowane jako nanonapelnia-cze modyfikowane bentonity poprawiają większość badanych właściwości mechanicznych, w tym szczególnie udarność, oraz mają uelastyczniający wpływ na żywicę epoksydową. Po drugie, najlepsze właściwości osiągnięto, stosując polimeryczny związek kationowy - Barquat PQ-2, co jest prawdopodobnie związane z tym, że związek ten ma największe rozmiary cząsteczek i powoduje największe poszerzenie przestrzeni międzypakietowej napelniacza (aby potwierdzić tę tezę, należy przeprowadzić badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej). Po trzecie, w wielu przypadkach lepsze właściwości uzyskano przy mniejszej zawartości napelniacza (1 cz. wag.), co należy wiązać z łatwiejszą eksfoliacją cząstek napelniacza niż to ma miejsce przy jego większym stężeniu. Po czwarte, w kilku przypadkach uzyskano zaskakująco dobre wyniki dla kompozytów zawierających talk, co może być spowodowane wytwarzaniem nanokompozytów z udziałem tego minerału (teza ta wymaga jednak dalszych szczegółowych badań).

Prace nad prezentowanymi zagadnieniami są kontynuowane.

## LITERATURA

- [1] Kacperski M., Polimery 2002, 11-12, 49-55.
- [2] Kacperski M., Polimery 2003, 2, 12-17.
- [3] Kacperski M., Kompozyty (Composites) 2003, 3, 7, 225-231.
- [4] Pinnavaia T.J., Beall G.W., Polymer-Clay Nanocomposite, John Wiley and Sons Ltd., Chichester 2000.
- [5] Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V., Nanocomposite Science and Technology, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003.
- [6] Kornmann X., Lindberg H., Berglund L.A., Polymer 2001, 42, 1303.
- [7] Ke Y., Lu J., Yi X., Zhao J., Qi Z., J. Appl. Polym. Sci. 2000, 78, 808.
- [8] Shi H., Lan T., Pinnavaia T.J., J. Chem. Mater. 1996, 8, 1584.
- [9] Kornmann X., Lindberg H., Berglund L.A., Polymer 2001, 42, 4493.
- [10] Chin I.J., Thurn-Albrecht T., Kim H.-C., Russel T.P., Wang J., Polymer 2001, 42, 5947.
- [11] Becker O., Varley R., Simon G., Polymer 2002, 43, 4365-4373.
- [12] Wang Z., Massam J., Pinnavaia T.J., Epoxy-clay nanocomposites, (in:) Polymer-clay nanocomposite, ed. T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, John Wiley and Sons Ltd., Chichester 2000, 127.
- [13] Zilg C., Muelhaupt R., Finter J., Macromol. Chem. Phys. 1999, 200, 661.
- [14] Salahuddin N., Moet A., Hiltner A., Baer E., European Polymer Journal 2002, 38, 1477-1482.
- [15] Bula K., Janik J., Jesionowski T., Krysztafkiewicz A., Mat. Konf. Eurofillers 03, Alicante 2003.
- [16] Kawiak P., Praca dyplomowa, Politechnika Szczecińska, Szczecin 2003.

Recenzent  
Józef Koszkuł

