

Mikołaj Szafran¹, Gabriel Rokicki², Ewa Bobryk³, Aleksander Lamenta⁴
 Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

KOMPOZYTY CERAMIKA-POLIMER O OSNOWIE Z CERAMICZNEGO TWORZYWA POROWATEGO Z GRADIENTEM POROWATOŚCI

Przedstawiono wstępne wyniki badań nad otrzymywaniem kompozytów ceramika-polimer o osnowie z ceramicznego tworzywa porowatego z gradientem porowatości. Ceramiczne tworzywo porowate z gradientem porowatości wytworzono metodą laminowania i spiekania folii ceramicznych. Folie otrzymano metodą „tape casting”. Proszkiem ceramicznym stosowanym w badaniach był Al_2O_3 o średniej wielkości ziaren $0,5 \mu m$ i powierzchni właściwej $8,28 m^2/g$ (BET). Folie ceramiczne otrzymywano w układzie wodnym i niewodnym. W układzie wodnym spoiwem był poli(alkohol winylowy) plastyfikowany gliceryną, natomiast w układzie bezwodnym poli(winylowy butyral) plastyfikowany ftalanem n-butylu. Substancją porotwórczą stosowaną w badaniach była mikroceluloza o wielkości cząstek w zakresie $25\pm 75 \mu m$. W celu uzyskania ceramicznego tworzywa porowatego surowe folie ceramiczne układano w sposób przedstawiony na rysunku 1 i laminowano w temperaturze $110^\circ C$. Po procesie laminowania przeprowadzono proces spiekania kształtek w temperaturze $1550^\circ C/1 h$, uzyskując próbki o właściwościach przedstawionych w tabeli 1. Do tak przygotowanych ceramicznych kształtek porowatych wprowadzono makromonomery dimetaakrylowe, które syntezowano z dilaktydu i węglanu trimetyleny w sposób przedstawiony na rysunku 2. Założono, że stosunek części węglanowej do laktydowej będzie wynosił jak 1:1, 1:3 i 3:1. Makromonomery wprowadzono w pory, stosując podciśnienie, i przeprowadzono polimeryzację w porach ceramicznego tworzywa porowatego. Stopień zapelnienia porów wynosił od 60 do 81%. Obrazy przelaminowania osnowy ceramicznej i kompozytu ceramika-polimer przedstawiono na rysunku 5. Badania wytrzymałościowe otrzymanych kompozytów wykazały, że zależność naprężenia od odkształcenia dla kształtek kompozytowych ma inny charakter w porównaniu do kształtek bez polimeru w porach, przy jednoczesnym wzroście wytrzymałości od 10 do 20% (rys. 6 i tab. 3). Przedstawione badania wykazały, że można otrzymać ceramiczne tworzywo porowate z gradientem porowatości, którego pory można wypełnić biodegradowalnym polimerem o kontrolowanym stopniu biodegradacji.

Słowa kluczowe: kompozyty ceramika-polimer, gradient porowatości, biodegradowalny polimer

CERAMICS-POLYMER COMPOSITES BASED ON POROUS CERAMIC MATERIAL WITH POROSITY GRADIENT

In the paper preliminary studies on the preparation of ceramics-polymer composites based on porous ceramic material with porosity gradient are presented. The porous ceramic material was obtained applying lamination and sintering of ceramic tapes. The tapes were prepared using tape-casting method. Al_2O_3 of average grain size $0.5 \mu m$ and specific surface measured by the BET method equal to $8.28 m^2/g$ was used as a ceramic powder. Ceramic tapes were prepared using water or organic solvent as a dispersing medium. In the water system poly(vinyl alcohol) plasticized with glycerin was used as a polymeric binder, whereas in nonaqueous system poly(vinyl butyral) plasticized with dibutyl phthalate was used. Microcellulose of particles size $25\pm 75 \mu m$ was applied as a porophore. To obtain porous ceramic material green ceramic tapes of different composition were laminated at $110^\circ C$ (Fig. 1), and sintered at $1550^\circ C$ for 1 h. The properties of the ceramic samples are presented in Table 1. To obtain ceramics-polymer composite dimethacrylic macromonomers were introduced into pores of the obtained ceramic samples. Macromonomers were synthesized by copolymerization of dilactide and trimethylene carbonate (1:1; 1:3; 3:1) and then reacted with methacryloyl chloride according to the scheme in Figure 2. Macromonomers were introduced into porous samples under reduced pressure and polymerized at room temperature using radical initiator. The degree of pores filling was in the range 60-80%. The pictures of the ceramics-polymer fractures are presented in Figure 5. The mechanical properties investigations of the composites indicated that the strain-stress behaviour is different from this for samples without polymer in pores. Mechanical strength of composite samples was 10 to 20% higher in comparison with that of unmodified ones (Fig. 6 and Tab. 3). The new method of obtaining ceramic material with gradient porosity that can be easily transform into ceramics-polymer composites was developed.

Key words: ceramics-polymer composites, porosity gradient, biodegradable polymer

WPROWADZENIE

Postęp technologiczny stał się przyczyną wzrastającego zapotrzebowania na nowe materiały, które łączyłyby w sobie wysokie parametry mechaniczne, elektrycz-

ne, termiczne i chemiczne. Takie cechy pozwoliłyby na zastosowanie ich w nowoczesnym przemyśle, m.in.

^{1,2} prof. dr hab. inż., ^{3,4} mgr inż.

przemysle lotniczo-kosmicznym, wojskowym czy tez w medycynie.

W większości prac poświęconych inżynierii wysokoporowatych materiałów elementami strukturalnymi porowatego kompozytu jest materiał osnowy konstrukcji (metal, ceramika, tworzywo sztuczne) i przestrzeń porowata, struktura której zależy od technologii otrzymywania tego typu materiałów. Struktura i właściwości tych elementów decydują o właściwościach mechanicznych tego typu kompozytów [1-3]. Znane i powszechnie stosowane są kompozyty ceramika-polimer, w których fazą ciągłą jest polimer organiczny, a fazą rozproszoną materiał ceramiczny. Tego typu kompozyty można nazywać kompozytami o osnowie polimerowej z rozproszonymi ziarnami nieorganicznych wypełniaczy lub włókien. Gama stosowanych wypełniaczy w tego typu kompozytach jest bardzo duża. Najczęściej stosowane są: kreda, dolomit, krzemionka, tlenek glinu, węgiel w postaci sadzy itp.

W artykule przedstawiono wyniki badań nad wpływem trzeciego elementu takiej struktury, a mianowicie polimeru wprowadzonego do porów ceramicznego tworzywa porowatego z gradientem porowatości, na właściwości mechaniczne tego typu kompozytów. Wstępne badania nad tego typu kompozytami przedstawiono już wcześniej [4-6]. Analiza roli takiego elementu struktury w materiałach naturalnych (drewno, kości) wskazuje na jego pozytywny wpływ na właściwości mechaniczne tego typu kompozytów. Jak powszechnie wiadomo, ubytek substancji organicznych z drewna (np. smoły), jak i substancji białkowych z kości prowadzi nie tylko do znacznego obniżenia ich wytrzymałości mechanicznej, ale także do wzrostu kruchości.

W artykule zaprezentowano wstępne wyniki badań nad wpływem polimeru wprowadzonego do porów ceramicznego tworzywa porowatego z tlenku glinu z gradientem porowatości na właściwości kompozytów ceramika-polimer.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Proces otrzymywania kompozytu ceramiczno-polimerowego o założonej strukturze składał się z następujących etapów: 1) wytworzenia ceramiki porowatej z założonym gradientem porowatości, 2) syntezy biodegradowalnych makromonomerów dimetakrylowych i 3) polimeryzacji makromonomerów w porach tworzywa ceramicznego.

Otrzymywanie ceramicznych tworzyw porowatych z gradientem porowatości

Jedną z metod otrzymywania materiałów z tzw. gradientem funkcjonalnym jest metoda laminowania i spiekania folii ceramicznych o różnym składzie chemicznym i grubości. Metodę tę można zastosować także do

otrzymania ceramicznego tworzywa porowatego z gradientem porowatości. W tym przypadku gradient porowatości uzyskano przez laminowanie surowych folii ceramicznych o różnej porowatości ułożonych w założonym porządku, a następnie wypalanie kształtki gradientowej.

Folie ceramiczne otrzymywano znaną metodą odlewania z mas lejnych (tape casting), w których jako rozpuszczalnik wybrano zarówno wodę, jak i rozpuszczalnik organiczny - etanol.

Proszkiem ceramicznym stosowanym w badaniach był tlenek glinu firmy ALCOA o średniej wielkości ziarna 0,5 μm , powierzchni właściwej 8,28 m^2/g mierzonej metodą BET i gęstości rzeczywistej mierzonej metodą piknometryczną 3,968 g/cm^3 .

W układzie wodnym stosowano następujące odczynniki: poli(alkohol winylowy) (PAW) roztwór 10% w wodzie, ciężar cząsteczkowy 40 tys., stopień hydrolizy 88%, prod. Shi Matsu Japan - spoiwo nadające wytrzymałość surowej folii ceramicznej; dispexu A-40 10% roztwór wodny poli(akrylanu amonu) prod. Allied Colloids Ltd. - upłynniacz masy lejnej, kontrolujący jej reologię; glicerynę prod. P.P.H. Polskie Odczynniki Chemiczne Gliwice - plastyfikator zapewniający elastyczność folii surowej oraz wodę destylowaną - rozpuszczalnik. Natomiast w układzie niewodnym użyto: jako spoiwa - poliwinylbutyralu (PVB 4000-2) o gęstości rzeczywistej 1,12 g/cm^3 , Cat.No. 18,256-7 Aldrich, jako upłynniacza - KD-1 hypermeru o gęstości rzeczywistej 1,13 g/cm^3 , ICI Europa Ltd.; jako plastyfikatora - ftalanu n-butyłu $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_4\text{H}_9)_2$, gęstość rzeczywista 1,043 g/cm^3 , P.P.H. Polskie Odczynniki Chemiczne Gliwice oraz jako rozpuszczalnika - mieszaninę azeotropową trójchloroetyleny C_2HCl_3 i etanolu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, gęstości 1,28 g/cm^3 , P.P.H. Polskie Odczynniki Chemiczne Gliwice.

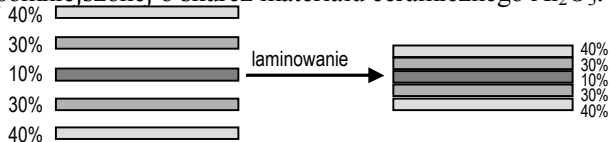
Rolę substancji porotwórczej w obu układach pełniła mikroceluloza CC31, w postaci mikrowłókien 25-75-1 μm o gęstości mierzonej metodą piknometryczną 1,58 g/cm^3 , Whatman International Ltd.

Przeprowadzone badania nad doбором składu masy lejnej w układzie wodnym wykazały, że aby otrzymać folię ceramiczną o odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej i elastyczności, należy przygotować układ o stężeniu fazy stałej równym 42,1% wag., z dodatkiem dispexu A-40 jako upłynniacza oraz poli(alkoholu winylowego) jako spoiwa i gliceryny jako plastyfikatora.

Analogiczne badania zostały przeprowadzone nad doбором składu masy lejnej w układzie bezwodnym. Wynikało z nich, że aby otrzymać folię ceramiczną w tym układzie o odpowiednich parametrach, należy przygotować układ o stężeniu fazy stałej 49,4% wag. z dodatkiem KD-1 jako upłynniacza, poli(winylbutyralu) jako spoiwa i ftalanu dibutyłu jako plastyfikatora. Rozpuszczalnikiem zastosowanym w tym układzie był azeotrop trójchloroetyleny z etanolem.

Przygotowanie gęstwy polegało na dokładnym wymieszaniu wszystkich składników w młynie kulowym. Wszystkie składniki, tzn. proszek, spoiwo, upłynniacz, plastyfikator oraz rozpuszczalnik, były mieszane przez 60 minut w młynie kulowym. Po upływie godziny do ujednorodnionej gęstwy dodawano środka porotwórczego (mikrocelulozy) i mieszano całą gęstwę jeszcze przez 15 min. Po tak przeprowadzonej operacji wymieszania gęstwa była dobrze ujednorodniona i gotowa do odlewania. Folie ceramiczne odlewano na podłożu polimerowym i suszono przez 24 h w temperaturze pokojowej.

Ilość dodawanej mikrocelulozy dobierano tak, aby po wypaleniu otrzymać ceramiczne tworzywa porowate o zróżnicowanej porowatości od 5 do 40%. Założono, że wielkość porów w otrzymanym ceramicznym tworzywie porowatym jest równa wielkości substancji porotwórczej pomniejszonej o skurcz materiału ceramicznego Al_2O_3 .



Rys. 1. Schemat otrzymywania surowej kształtki z przykładowym gradientem porowatości

Fig. 1. Scheme of obtaining a green sample with porosity gradient

TABELA 1. Właściwości fizyczne próbek foliowych i złożonych z nich laminatów; temp. spiekania 1550°C/1 h
TABLE 1. Physical properties of ceramics obtained tape casting method and laminated samples after sintering of 1550°C/1 h

Ilość mikrocelulozy w stosunku do Al_2O_3 w masie lejącej, % obj.	Gęstość pozorna g/cm^3	Porowatość otwarta %	Nasiąkliwość wodna %
Folie odlewane w układzie wodnym			
20	3,53	1,8	0,7
25	3,25	6,2	1,9
30	3,17	9,6	3,0
35	2,40	30,9	12,9
40	2,06	40,9	19,9
kształtka laminowana	3,00	18,4	5,7
Folie odlewane w układzie bezwodnym			
20	3,19	8,8	2,8
25	3,12	14,5	4,6
30	2,77	22,9	8,3
35	2,32	35,9	15,5
40	2,11	44,6	21,2
kształtka laminowana	2,80	26,3	9,0

Aby otrzymać ceramiczne tworzywo porowate z założonym gradientem porowatości (rys. 1), z surowych folii ceramicznych o grubości $0,15 \pm 0,2$ mm i założonej porowatości po wypaleniu wycinano kształtki o średnicy

20 mm, które układano w odpowiedniej kolejności w węglkowej formie nagrzejanej uprzednio do 110°C. Ułożone folie przetrzymywano w tej temperaturze przez około 30 minut, po czym laminowano na gorąco pod ciśnieniem 50 MPa w czasie 1 minuty, a następnie uzyskaną kształtkę wypalano z szybkością 2°C/minutę do temperatury 600°C i 5°C/minutę do temperatury 1550°C, z przetrzymaniem w temperaturze maksymalnej przez

1 godzinę. Kształtki studzono z szybkością 5°C/minutę.

W tabeli 1 przedstawiono wartości średnie gęstości pozornej, porowatości otwartej i nasiąkliwości wodnej spieczonych próbek z pojedynczych folii o zakładanej różnej porowatości wykonanych w układzie wodnym i bezwodnym oraz próbek uzyskanych metodą laminowania (z 18 kształtek foliowych) wg schematu na rysunku 1.

Z tabeli 1 wynika, że odpowiedni dodatek środka porotwórczego pozwala otrzymać folie ceramiczne o różnej porowatości otwartej, z których następnie po złożeniu ich w określonym porządku, z laminowaniu i spieczeniu można uzyskać ceramiczną kształtkę z gradientem porowatości.

Synteza kopolimerów

Surowce stosowane w syntezie makromonomerów dimetakrylowych

(3S)-cis-3,6-Dimetylo-1,4-dioksan-2,5-dion (dilaktyd), 4-dimetyloaminopirydynę i chlorek metakryloilu (Sigma-Aldrich) stosowano bez wcześniejszego oczyszczania. 1,3-Dioksan-2-on (węglan trimetylenu) otrzymywano wg metody opisanej w [T. Ariga, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* 1997, 30, 737].

Synteza makromonomerów dimetakrylowych

W reaktorze szklanym poj. 100 cm^3 zaopatrzonym w mieszałko i termometr umieszczono węglan trimetylenu (3,06 g, 0,03 mola), dilaktyd (4,32 g, 0,03 mola) i katalizator (4-dimetyloaminopirydyna) (0,12 g, 0,001 mola) oraz 1,3-propanodiol (0,76 g, 0,01 mola) lub trimetylopropan (1,34 g, 0,01 mola) jako starter. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano, mieszając w temperaturze 65°C przez 24 godziny. Reakcję polimeryzacji prowadzono do zaniku charakterystycznych pasm absorpcji IR monomerów. Otrzymano ciecz o dużej lepkości. Na drugim etapie oligomery węglano-laktydowe rozpuszczano w 20 cm^3 chlorku metylenu i poddawano reakcji z chlorkiem metakryloilu (3,135 g, 0,03 mola) w obecności trietyloaminy (3,03 g, 0,03 mola). Chlorek metakryloilu dozowano w temperaturze 0°C przez 30 min, a następnie mieszano przez dalsze 24 min bez chłodzenia. Warstwę organiczną przemywano trzykrotnie nasyconym roztworem $NaHCO_3$ i wodą do odczynu obojęt-

nego. Po osuszeniu Na_2SO_4 rozpuszczalnik oddestylo-
wa-no pod zmniejszonym ciśnieniem. Podobnie postę-
powano w przypadku homopolimeryzacji węglanu trime-
tylenu oraz dilaktydu.

Synteza i badania strukturalne kopolimerów węglanu trimetylenu z dilaktydem oraz ich zastosowanie do syntezy makromonomerów akrylowych

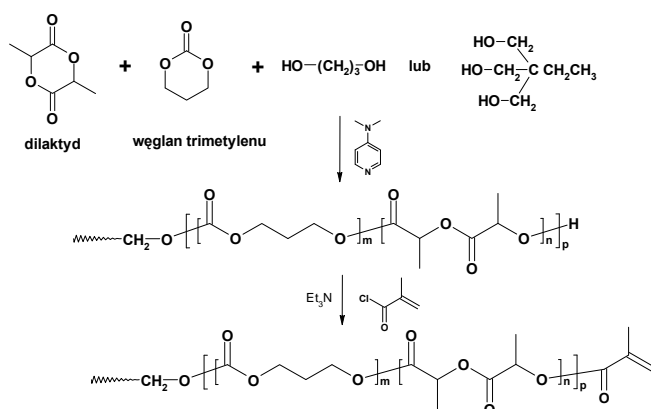
Wykonano syntezy serii kopolimerów węglanu trime-
tylenu i dilaktydu, stosując jako starter 1,3-propano-diol
lub trimetylopropan. Katalizatorem reakcji była 4-
dimetyloaminopirydyna. Kopolimery węglanu trimetyle-
nu i dilaktydu (tab. 2) zakończone grupami hydrokso-
lowymi poddano następnie reakcji z chlorkiem metakry-
loilu. Schemat reakcji przedstawiono na rysunku 2.

TABELA 2. Udziały reagentów w kopolimeryzacji węglanu tri-
metylenu z dilaktydem^{a)}

TABLE 2. The shares of reagent in copolymerization of dilac-
tide and trimethylene carbonate

Lp.	Węglan trimetylenu mol	Dilaktyd mol	1,3-Propanodiol mol	Trimetylo- propan mol
1	6	0	1	0
2	4,5	1,5	1	0
3	3	3	1	0
4	1,5	4,5	1	0
5	0	6	1	0
6	6	0	0	1
7	4,5	1,5	0	1
8	3	3	0	1
9	1,5	4,5	0	1
10	0	6	0	1

^{a)} Kopolimeryzację prowadzono w temperaturze 65°C w obecności
0,2 mola 4-dimetyloaminopirydyny jako katalizatora

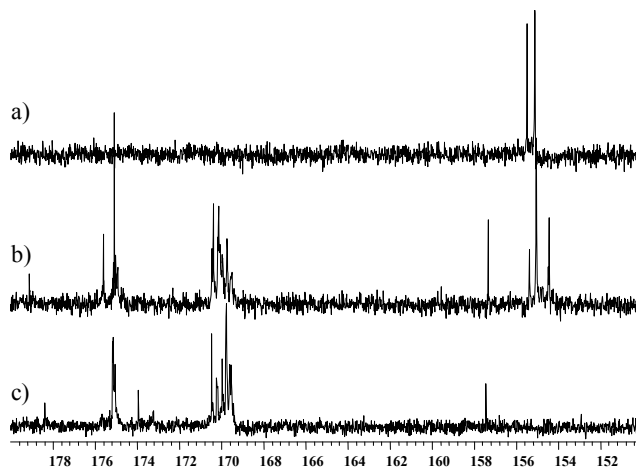


Rys. 2. Schemat syntezy biodegradowalnych makromonomerów dimetakry-
lowych

Fig. 2. Scheme of the synthesis biodegradable dimethacrylate macromo-
mers

Na podstawie analizy widm ^1H i ^{13}C NMR produk-
tów kopolimeryzacji cyklicznego węglanu i dilaktydu
wykazano, że monomery wbudowują się w strukturę oli-

gomeru w sposób przypadkowy. Świadczy o tym obec-
ność serii sygnałów od atomów węgla grupy karbonylo-
wej pochodzących od węglanu i estru charak-
terystycznych dla heterotriad - węglan-laktyd-laktyd,
węglan-laktyd-węglan, węglan-węglan-laktyd, laktyd-
węglan-laktyd oraz homotriad węglanowych i laktydo-
wych. Sygnały pochodzące od jednostek poliwęglano-
wych (widmo a) występują w zakresie 152÷160 ppm,
zaś sygnały od atomów węgla karbonylowych jednostek
laktydowych (widmo c) w zakresie powyżej 168 ppm.
Widmo kopolimeru (b) nie jest prostym złożeniem widm
a i c.



Rys. 3. Widma ^{13}C NMR polimerów: a) poliwęglan, b) kopolimer węgla-
nowo-laktydowy, c) polilaktyd, których syntezy wykonano z uży-
ciem 1,3-propanodiolu jako startera

Fig. 3. Spectra ^{13}C NMR of polymers: a) polycarbonate, b) carbonate-lac-
tide copolymer, c) polylactide, synthesized with 1,3-propandiol as
starting material

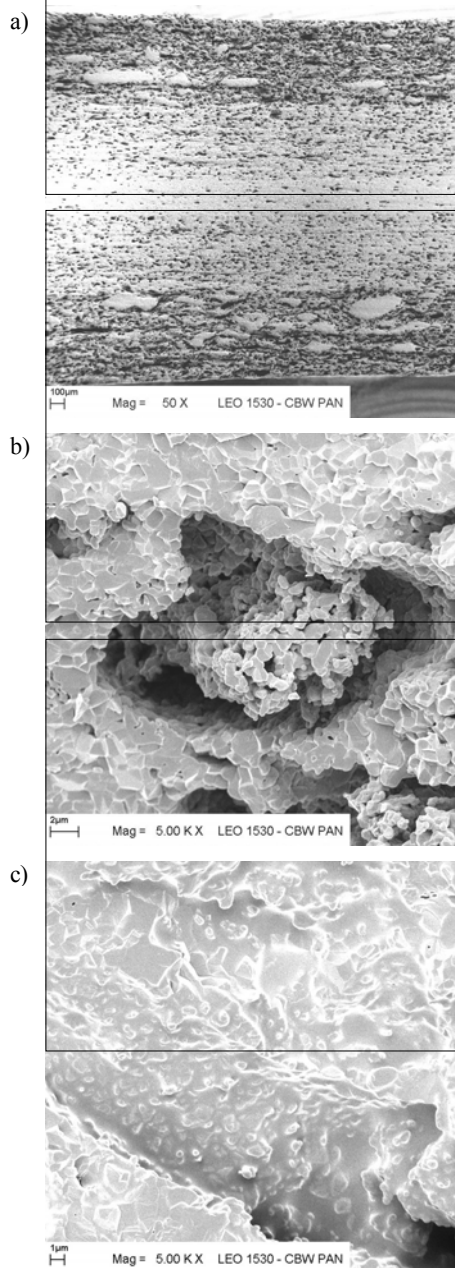
Rys. 4. Widmo masowe MALDI-TOF oligomeru węglanowo-laktydowego
otrzymanego z równomolowej mieszaniny monomerów i 1,3-pro-
panodiolu, jako startera; L - oznacza jednostkę laktydową, W - jed-
nostkę węglanową

Fig. 4. MALDI-TOF mass spectra Carbonate-lactide oligomer (1:1% mol)
obtained with 1,3-propandiol as starting material

Podobnie w widmie masowym MALDI-TOF obecne
są sygnały charakterystyczne dla makromolekuł zawie-
rających różne ilości jednostek węglanowych oraz jed-
nostek laktydowych. Biorąc pod uwagę znacznie więk-
szą szybkość biodegradacji polilaktydu, wtrącenia jed-
nostek węglanowych w łańcuch oligolaktydowy mogą
ułatwić kontrolę szybkości biodegradacji polimeru.

Otrzymywanie kompozytów ceramika-polimer

Kompozyty ceramika-polimer wykonano przez wprowadzenie makromonomeru do porów ceramicznego tworzywa z gradientem porowatości, a następnie jego polimeryzację. Polimery te projektowano w ten sposób, aby uzyskać różny stosunek części węglanowej do laktydowej. Założono więc, że stosunek ten będzie wynosił 1:1, 1:3, 3:1 (węglan trimetylenu : L-laktyd).



Rys. 5. Obrazy przełamów z mikroskopu skaningowego: a) i b) ceramika z gradientem porowatości bez wypełnienia polimerowego; pow. 50x i 5000x, c) kompozyt ceramika-polimer; pow. 5000x

Fig. 5. Pictures of fracture (SEM): a), b) porous ceramic material with porosity gradient (without polymer); 50x and 5000x, c) ceramic-polymer composite; 5000x

Makromonomery wprowadzano w pory ceramicznego tworzywa porowatego, stosując podciśnienie osiągnięte poprzez zastosowanie pompy próżniowej. Inicjatorem

polimeryzacji był nadtlenku benzoilu, natomiast aktywatorem procesu N,N-dimetyloanilina. Polimeryzację wprowadzonych komonomerów przeprowadzono w temperaturze pokojowej (25°C). Ze względu na dobrą zwilżalność tlenku glinu zastosowanym biodegradowalnym polimerem pomiędzy polimer a tworzywo ceramiczne nie wprowadzano środków preadhezyjnych.

Zbadany stopień zapełnienia porów polimerem mieścił się w zakresie od 60 do 81% (tab. 3). Brak całkowitego zapełnienia porów zastosowanym polimerem wynikał prawdopodobnie z braku obecności monomeru w małych porach i porach butelkowych, a także ze skurczu polimeryzacyjnego towarzyszącego temu procesowi. Pomimo tego faza polimerowa dość dobrze wniknęła w pory ceramicznej próbki z gradientem porowatości, zdecydowanie modyfikując jej teksturę i właściwości mechaniczne. Obserwacje w mikroskopie skaningowym (rys. 5) ujawniły wyraźne zmiany w teksturze otrzymanych kompozytów, które wpłynęły na jakościowo nowe ich charakterystyki w teście wytrzymałościowym.

Nowe właściwości kompozytów ceramika-polimer

Na próbkach kompozytowych przeprowadzono wstępne badania wytrzymałościowe, oznaczając wytrzymałość na rozrywanie metodą ściskania średnicowego w uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej INSTRON 8801. W tabeli 3 zamieszczono wyniki tego badania dla próbek kompozytowych z wypełnieniem polimerowym w porównaniu do próbek niezawierających fazy polimerowej, natomiast na rysunku 6 pokazano różny charakter zależności obciążenie-odkształcenie próbek bez i z fazą polimerową w porach.

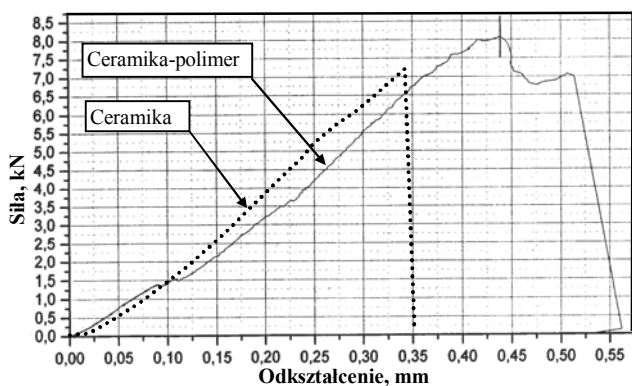
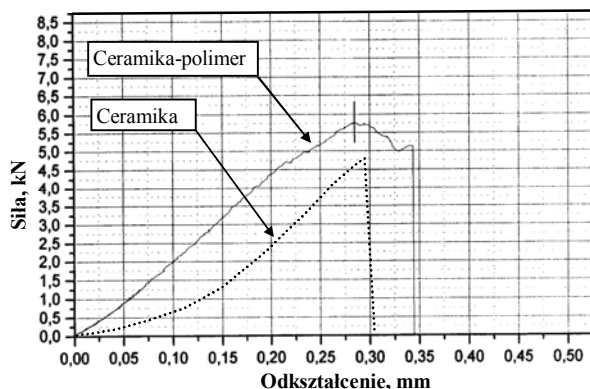
TABELA 3. Właściwości próbek kompozytowych

TABLE 3. The properties of ceramic-polymer composite

Stosunek mol. węglanu trimetylenu do laktydu przed reakcją	Stopień zapełnienia porów polimerem %	Siła niszcząca N	Wytrzymałość na rozrywanie MPa	Energia zniszczenia J
Próbki z gradientem porowatości o $P_0 = 18\%$ (z układu wodnego), średnicy 17,5 mm i $h = 2,8$ mm				
–	0	4747	63,5	0,514
1:1	81,1	5779	77,3	1,156
1:3	77,4	5560	74,4	0,623
3:1	74,3	6123	80,5	0,873
Próbki z gradientem porowatości o $P_0 = 26\%$ (z układu bezwodnego), średnicy 17,5 mm i $h = 4,3$ mm				
–	0	7202	61,5	1,121
1:1	74,5	8072	68,7	2,228
1:3	65,3	9996	85,6	1,939
3:1	60,7	7339	64,9	1,169

Rysunek ten przedstawia inne zachowanie się kompozytu ceramika-polimer pod obciążeniem w porównaniu do

ceramicznego tworzywa porowatego bez polimeru w porach. W przypadku kompozytu z ponad 80% wypełnieniem polimerowym w porach wzrost wytrzymałości jest około 20%, natomiast dla wypełnienia 74% wyniósł tylko 10%. Przy niższym stopniu zapełnienia porów odmienny charakter niszczenia próbki kompozytovej nie był obserwowany.



Rys. 6. Charakterystyki obciążenie-odkształcenie próbek bez i z fazą polimerową w porach (stosunek molowy węglanu trimetyleny do laktydu przed reakcją wynosił 1:1) przy różnych porowatościach ceramiki porowatej przed wprowadzeniem polimeru: a) $P = 18\%$, b) $P = 26\%$

Fig. 6. Stress-strain curves for porous ceramic materials and ceramic-polymer composite (dilactyde : trimethyl carbonate 1:1) for different porosity of porous ceramic materials a) $P = 18\%$, b) $P = 26\%$

Przedstawione badania pokazują, że metodą laminowania i spiekania folii o różnej porowatości można otrzymać ceramiczne tworzywo porowate o założonej porowatości i wielkości porów, a także z określonym gradientem porowatości. Wprowadzenie makromonomeru o specyficznych właściwościach do porów takiego porowatego tworzywa, a następnie jego polimeryzacja, prowadzi do uzyskania jakościowo nowego materiału kompozytowego o nowych właściwościach wytrzymałościowych. Ta właściwość materiału w połączeniu ze zdolnością fazy polimerowej do biodegradacji pozwala prognozować zastosowanie opracowanego kompozytu jako biomateriału.

Praca finansowana z grantu zamawianego KBN Nr PBZ-KBN-082/T08/2002.

LITERATURA

- [1] Gibson L.G., Ashby M.F., Cellular Solids: Structure and Properties, Pergamonn Press, New York 1988, 357.
- [2] Vasilev A.D., Firstov S.A., Proc. of NATO Workshop on Multilayered and Fibre-Reinforced Composites, Kiev 1997, 371-384.
- [3] Podrezov Yu.N., Lugovoj N.I., Slyunyaev V.N., Minakov N.V., Statistical failure model of materials with micro-inhomogeneity, Theor. and Appl. Fract. Mech. 1997, 26, 35-40.
- [4] Szafran M., Konopka K., Rokicki G., Lipiec W., Kurzydłowski K.J., Kompozyty na bazie porowatej ceramiki infiltrowanej metalami i polimerami, Kompozyty (Composites) 2002, 2, 5, 313.
- [5] Szafran M., Lipiec W., Okowiak J., Konopka K., Kurzydłowski K.J., Nowe kompozyty ceramika-polimer o osnowie z ceramicznego tworzywa porowatego z tlenku glinu, Kompozyty (Composites) 2003, 3, 8, 337.
- [6] Firstov S.A., Podrezov Yu.N., Verbylo D.G., Szafran M., Mechanical Characteristics and Fracture Behavior of High-Porosity Laminated Alumina, Key Engineering Materials Vols. 2002, 223, 193-200, 2002 Trans Tech Publications, Switzerland.

Recenzent
Izabella Hyla

PODSUMOWANIE