

Aneta Zawada<sup>1</sup>, Anna Boczkowska<sup>2</sup>, Wanda Ziemkowska<sup>3</sup>, Antoni Kunicki<sup>4</sup>  
 Antoni Pietrzykowski<sup>5</sup>, Andrzej Olszyna<sup>6</sup>

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

## PREPARATYKA NANOCZĄSTEK $Al_2O_3$ DO OTRZYMYWANIA NANOKOMPOZYTÓW POLIURETANOWYCH

Nanoproszki  $Al_2O_3$  otrzymano metodą zol-żel w wyniku reakcji: hydrolizy związków alkoxyglinowych oraz utleniania związków glikoorganicznych. Zsyntetyzowany proszek poddano wygrzewaniu w temperaturze  $T = 350, 600, 900, 1200^\circ C$  w powietrzu w czasie 1 godziny. Otrzymano proszek  $Al_2O_3$  o wielkości cząstek  $\leq 60$  nm. Wygrzewanie proszku w coraz wyższej temperaturze, w tym samym czasie, powoduje wzrost stopnia aglomeracji. Wielkość aglomeratów nie przekracza 1  $\mu m$ . Nanoproszek  $Al_2O_3$  o najmniejszej wielkości aglomeratów uzyskano w wyniku zastosowania obróbki cieplnej w temperaturze  $600^\circ C$ . Następnie proszek ten wykorzystano do wytwarzania nanokompozytów poliuretanowych i przeprowadzono szereg badań ich właściwości fizyko mechanicznych, m.in. zużycie ściernie, gęstość.

Słowa kluczowe: nanoproszki  $Al_2O_3$ , nanokompozyty poliuretanowe, elastomery uretanowomocznikowe

## PREPARATION OF $Al_2O_3$ NANOPARTICLE FOR OBTAINING POLYURETHANE NANOCOMPOSITES

A sol-gel process was developed for fabricating  $Al_2O_3$  nanopowders in the reaction of: a hydrolyzed alkoxyaluminium and an oxidation organics aluminium. Powder obtained by chemical synthesis were hold at a temperature of 350, 600, 900, 1200 $^\circ C$  in air atmosphere for 1 hour. The  $Al_2O_3$  powders show average particle-size  $\leq 60$  nm. The nanopowder hold at a temperature of 600 $^\circ C$  show results the least degree agglomeration. This nanopowder  $Al_2O_3$  was used to synthesized polyurethane composites. The variety of physical-mechanical test were performed: abrasive wear, density, among others.

Keywords: nanopowders  $Al_2O_3$ , polyurethane nanocomposites, urethane-carbamide elastomers

### WSTĘP

Nanoproszki ceramiczne są coraz częściej wykorzystywane m.in. do modyfikacji tworzyw sztucznych. Połączenie polimer-nanoceramika powoduje znacznie korzystniejsze zmiany właściwości w porównaniu z połączeniem polimer-gruboziarnisty napełniacz ceramiczny. Nanokompozyty polimerowe zbrojone nanonapełniaczami ceramicznymi charakteryzują się bardzo wysoką twardością i odpornością na ścieranie w porównaniu z kompozytami w skali mikrometrycznej. Mogą również charakteryzować się podwyższoną odpornością termiczną. Takie tworzywa mogą być zamiennikami tradycyjnie stosowanych materiałów [1, 2].

Udział nanonapełniaczy w kompozytach sięga często zaledwie od 1 do 5% wag. (maksymalnie do 10% wag.), co powoduje znaczne polepszenie ich właściwości przetwórczych [3]. Nanokompozyt Poliamidu 6 z udziałem 5% wag. krzemianu posiada o 40% wyższą wytrzymałość na rozciąganie, 68% wyższy moduł przy rozciąganiu, 60% wyższą wytrzymałość na zginanie, 126% wyższy moduł przy zginaniu, przy obniżeniu udatności jedynie o 10% w stosunku do czystego PA6 [4]. Właściwości termiczne nanokompozytów, o różnej

zawartości krzemianów (od 0,5 do 9% wag.) z osnową sztywnego i elastycznego poliimidu, pokazują, że temperatura degradacji rośnie wraz ze wzrostem udziału krzemianów [5]. Dodatek do poliimidu nanokrzemianów powoduje również obniżenie przepuszczalności pary wodnej [6].

W przypadku nanokompozytu PMMA z dodatkiem 5% wag. sferycznych nanocząstek  $Al_2O_3$  stwierdzono wzrost wydłużenia do zerwania średnio 28% w stosunku do czystego PMMA [7].

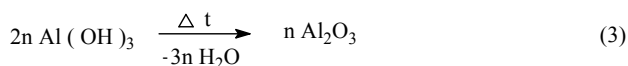
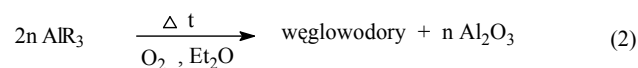
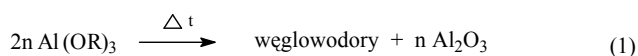
W pracy wykorzystano metodę zol-żel w celu otrzymania  $Al_2O_3$  o nanometrycznej wielkości cząstek. Następnie nanoproszek ceramiczny wprowadzono do osnowy polimerowej i zbadano wybrane właściwości nanokompozytów poliuretan-nanocząstki  $Al_2O_3$  o różnym udziale nanonapełniacza.

### METODYKA BADAŃ

#### Otrzymywanie $Al_2O_3$

<sup>1</sup> mgr inż., <sup>2,3</sup> dr inż., <sup>4,5</sup> dr hab. inż., prof. PW, <sup>6</sup> prof. dr hab. inż.

Związek  $Al_2O_3$  można otrzymywać, prowadząc rozkład termiczny związków typu  $Al(OR)_3$ , gdzie R = alkil, reszty kwasów organicznych (1), w utleniającej reakcji związku glikoorganicznego  $AlR_3$  (2) lub przez odwodnienie  $Al(OH)_3$  (3) [8]



W pracy w celu otrzymania  $Al_2O_3$  przeprowadzono:

- reakcję kontrolowanej hydrolizy związków alkoksylglinowych typu (1),
- reakcję kontrolowanego utleniania typu (2) związków glikoorganicznych prowadzącą do związków alkoksylglinowych.

Zarówno w jednej, jak i w drugiej reakcji stosowano warunki, w których mógł powstać wodorotlenek glinu (3). Związki alkoksylglinowe oraz wodorotlenek glinowy poddano wygrzewaniu w temperaturze  $T = 350, 600, 900, 1200^\circ C$ , otrzymując  $Al_2O_3$ .

### Otrzymywanie nanokompozytów poliuretanowych

Nanokompozyty uretanowomocznikowe otrzymywano z oligoadypinianu etylenowego (OAE) o nazwie handlowej Purate 620, średnim ciężarze cząsteczkowym 1954 g/mol, produkcji „Alfa System” w Brzegu Dolnym, 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) o nazwie handlowej Isonate M 125, produkcji Dow Chemical, i dicyjandiamidu (DCDA), inaczej cyjanoguanidyny (CG), produkcji POCH w Gliwicach.

Syntezę nanokompozytów prowadzono metodą jednoetapową w podwyższonej temperaturze w reaktorze próżniowym zaopatrzonego w mechaniczne mieszadło obrotowe. Nanoproszków dodawano do mieszaniny substratów na początku syntezy. Wybrano stosunek molarowy diizocyjanianu do oligodiolu wynoszący 2,0 (próbki oznaczone 2,0/P/CG), dzięki czemu otrzymywano segmentowe poliuretany o stosunku molowym segmentów giętkich do sztywnych 1:1. Mieszanę odlewano do wielogniazdowego foremnika i utwardzano w temperaturze  $110^\circ C$  przez około 15 godzin. Probki przed badaniami właściwości fizycznych sezonowano minimum 10 dni.

### Przeprowadzenie badań

Obserwacje mikroskopowe proszków zostały przeprowadzone przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) LEO 1530. Celem badań było uzyskanie jakościowej i ilościowej charakterystyki ba-

danych proszków oraz charakterystyki struktury kompozytów polimer-ceramika.

Opis ilościowy wykonano, wykorzystując komputerowy program „MicroMeter”. Przedstawione parametry mierzone są dla pojedynczych przekrojów cząstek, a następnie wyznaczana jest wielkość średnia danego parametru  $E(x)$ . W analizie wykorzystano także odchylenie standardowe oznaczone jako  $S.D(x)$  [9, 10].

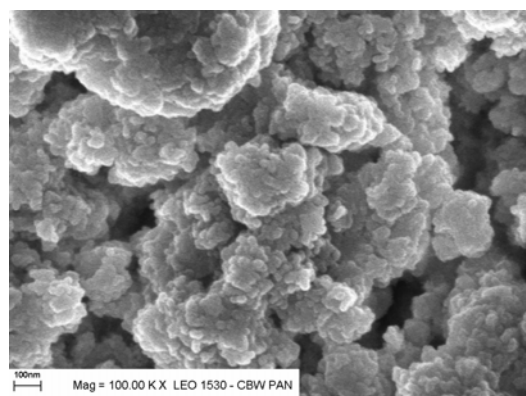
Analizę fazową proszków wykonano na pracującym z krokową zmianą kątów  $2\theta$  dyfraktometrze PHILIPS 1830 i dyfraktometrze SIMENS przy użyciu lampy miedzianej ( $CuK\alpha = 1,54056$ ).

Przeprowadzono obserwacje mikroskopowe struktur kruchych przełamów poliuretanów i ich nanokompozytów oraz przekrojów wykonanych na mikrotomie rotacyjnym firmy Leica. Do obserwacji wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) LEO 1530 firmy Zeiss. Probki przed obserwacją napyłano cienką warstewką węgla.

Przeprowadzono badania gęstości, modułu Younga, twardości i zużycia ściernego, zgodnie z metodami znormalizowanymi dla gum [11].

## WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Proszek po syntezie chemicznej, otrzymany w reakcji hydrolizy, poddano analizie. Produkt po odparowaniu lotnych substancji posiadał biały kolor. Obserwacje mikroskopowe wykazały, iż proszek taki jest silnie zaglomerowany. „Posklejane” cząstki proszku wskazują na udział części organicznej, która nie zdążyła przereagować w trakcie procesu wytwarzania (rys. 1).



Rys. 1. Morfologia proszku  $Al_2O_3$  po syntezie chemicznej

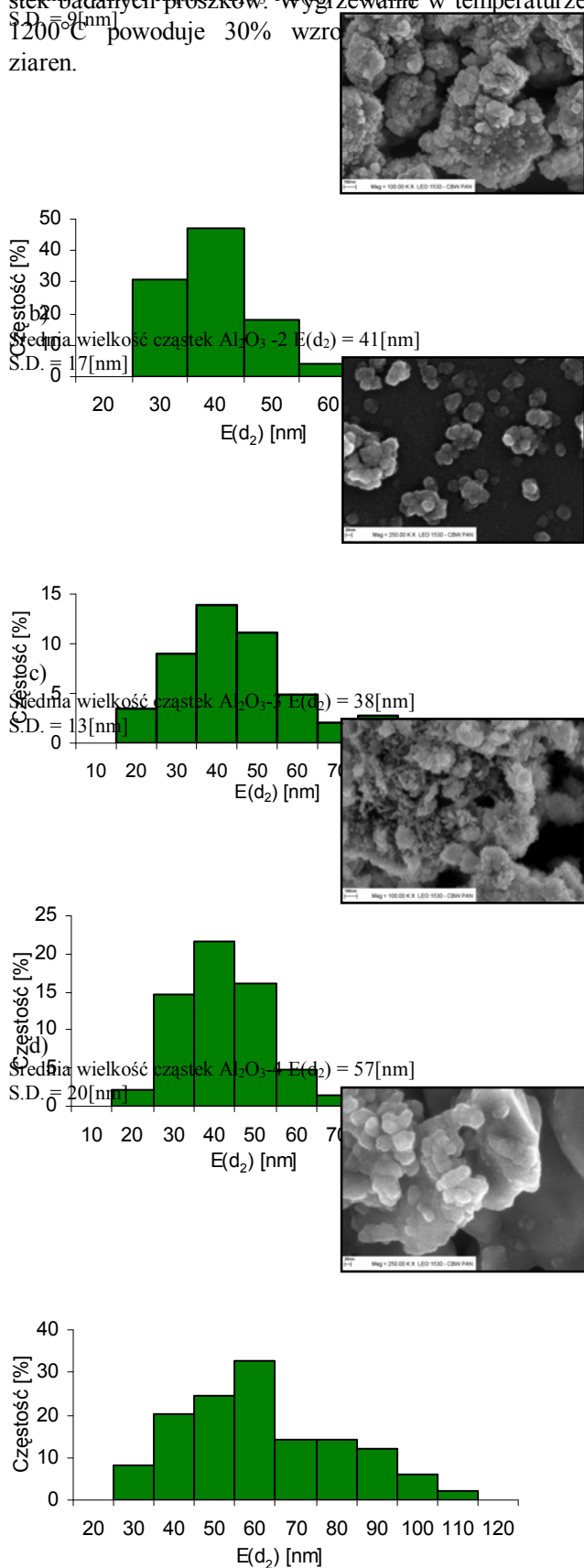
Fig. 1. Morphology of  $Al_2O_3$  powder obtained by chemical synthesis

Obróbka termiczna proszku  $Al_2O_3$  pozwoliła na odparowanie (rozkład) części organicznej przy zachowaniu nanometrycznej wielkości ziaren. Proszek wygrzewano w temperaturze  $350^\circ C$  ( $Al_2O_3$ -1),  $600^\circ C$  ( $Al_2O_3$ -2),  $900^\circ C$  ( $Al_2O_3$ -3),  $1200^\circ C$  ( $Al_2O_3$ -4) przez 1 godzinę w powietrzu.

Badania ilościowe proszków, po obróbce cieplnej, wskazują na ich nanometryczne rozmiary - średnia wielkość

cząstek wynosiła  $d_2 \leq 57$  nm, natomiast średni rozmiar aglomeratów wynosił  $\leq 1$   $\mu$ m (rys. 2).

Wyrzwanie proszków w temperaturze: 350, 600, 900°C nie wpływa w sposób istotny na rozmiar cząstek badanych proszków. Wyrzwanie w temperaturze 1200°C powoduje 30% wzrost wielkości ziaren.



Rys. 2. Morfologia i rozkład wielkości ziaren proszku: a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2, c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3, d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4

Fig. 2. Morphology of the nanopowders and distribution particle-size: a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2, c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3, d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4

Największy stopień aglomeracji uzyskano dla proszków Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4, co w przypadku proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 może być spowodowane zbyt niską temperaturą wygrzewania. Związki organiczne powstałe w procesie syntezy nie uległy całkowitemu rozkładowi. Użycie zbyt wysokiej temperatury wygrzewania (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4) powoduje natomiast aglomerację proszku w wyniku jego spiekania, co również ma wpływ na wzrost wielkości ziaren.

Najmniej zaglomerowany proszek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> otrzymano w wyniku zastosowania wygrzewania w temperaturze 600°C (rys. 2c). Stwierdzono, że obróbka cieplna w wyżej wymienionych warunkach prowadzi do odparowania (rozkładu) części organicznej (pozostałość po syntezie chemicznej) z zachowaniem nanometrycznej wielkości ziaren  $d_2 = 41$  nm.

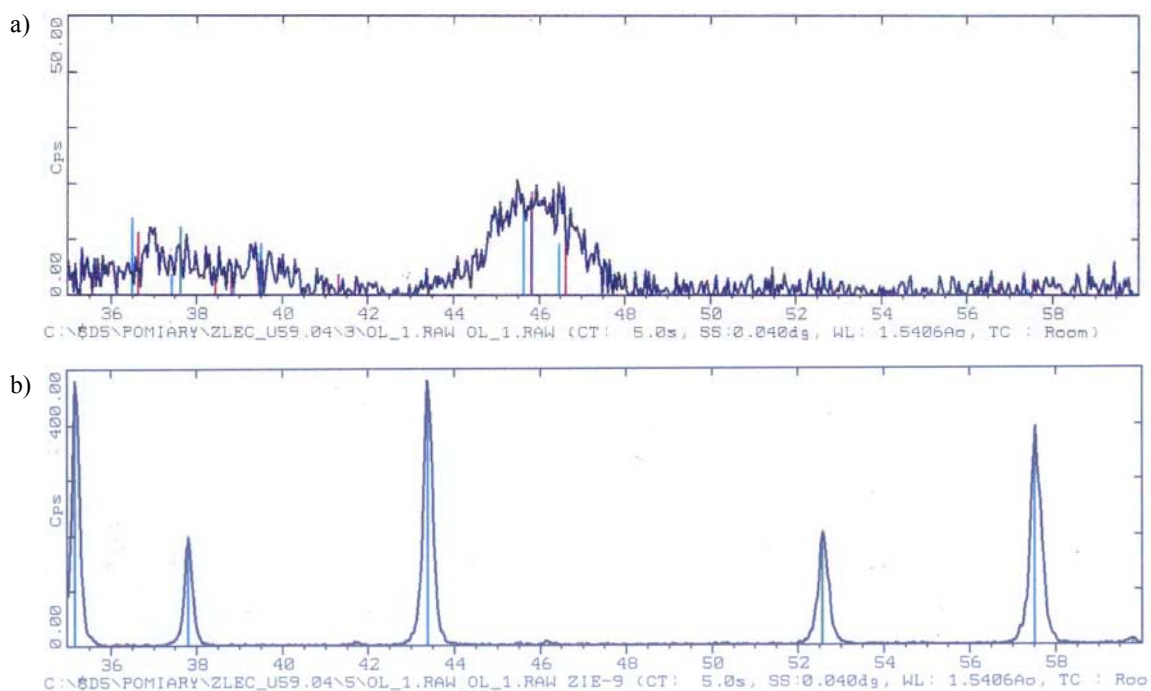
Analiza fazowa proszków po wygrzewaniu wykazała różny udział faz krystalicznych w zależności od warunków syntezy i temperatury wygrzewania. Dla próbek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 (rys. 3a) stwierdzono występowanie faz krystalicznych, takich jak:  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\epsilon$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dla próbki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3 stwierdzono zaś występowanie następujących faz:  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, natomiast dla próbki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4 jako jedyną fazę występującą w badanej próbce zidentyfikowano  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (korund) (rys. 3b). Wyrzwanie w coraz wyższych temperaturach spowodowało wzrost stopnia krystaliczności tlenku glinu, a także transformację fazową  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$ ,  $\epsilon$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (w temperaturze 1200°C).

### Nanocząstki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w osnowie polimerowej

Otrzymane w wyniku syntezy chemicznej i wygrzewania w temperaturze 600°C nanoproszki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wprowadzono do osnowy poliuretanowej PU. Funkcją wprowadzanych nanocząstek jest modyfikacja właściwości osnowy poliuretanowej w kierunku zwiększenia jej sztywności, wytrzymałości mechanicznej, twardości. Jedną z najważniejszych cech użytkowych wytwarzanych poliuretanów jest odporność na zużycie ściernie, dlatego bardzo ważne jest, aby jego wartość nie uległa zmniejszeniu.

Obrazy struktur PU z napelniaczem w postaci nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pokazano na rysunkach 4-6, gdzie widoczne jest dość dobre rozproszenie nanocząstek, można również zaobserwować występowanie nielicznych aglomeratów. Aglomeraty nanocząstek w osnowie PU mogą być skutkiem niedostatecznego rozbitcia ich bezpośrednio po syntezy lub aglomeracji proszku w czasie otrzymywania nanokompozytów.

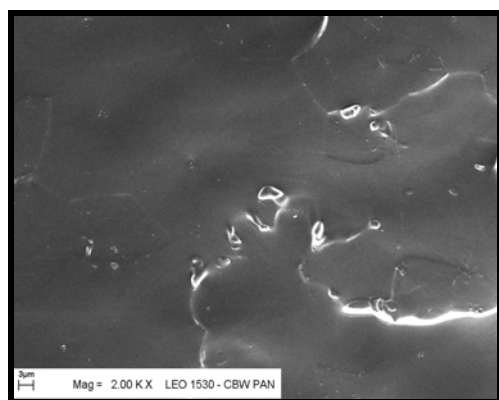
Na rysunkach 7-10 pokazano przykładowe wyniki badań gęstości, modułu Younga i zużycia ściernego wy-



Rys. 3. Przykładowa analiza fazowa proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wygrzewanego w temperaturze: a)  $600^\circ\text{C}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2, b)  $1200^\circ\text{C}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -4, w powietrzu, w czasie 1 h  
 Fig. 3. Phase analysis of the powder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hold at a temperature of: a)  $600^\circ\text{C}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2, b)  $1200^\circ\text{C}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -4, in air atmosphere, for 1 hour

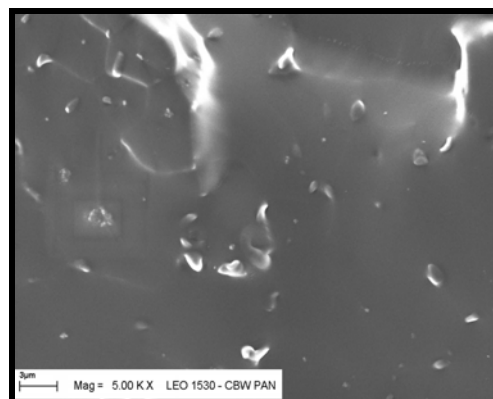
tworzonych nanokompozytów poliuretanowych w funkcji udziału nanocząstek  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Jak wynika z zależności przedstawionej na rysunku 7, nanocząstki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powodują podwyższenie gęstości segmentowych polimerów uretanowomocznikowych.



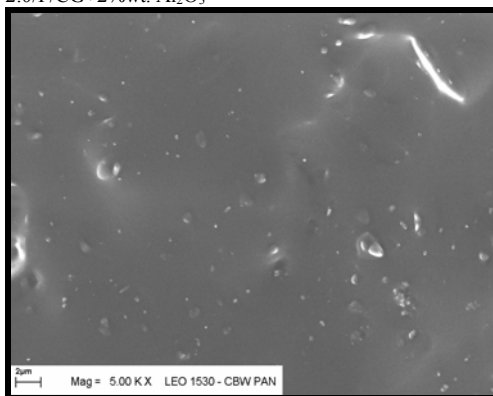
Rys. 4. Struktura kruchego przełomu nanokompozytu poliuretanowego 2,0/P/CG bez nanonapełniaczy

Fig. 4. Structure of brittle fracture of the polyurethane nanocomposite 2.0/P/CG without filler



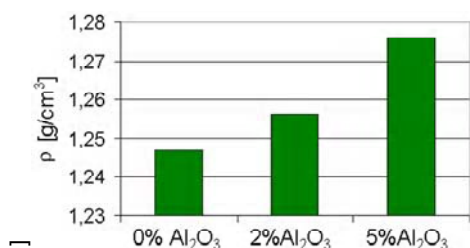
Rys. 5. Struktura kruchego przełomu nanokompozytu poliuretanowego 2,0/P/CG zawierającego 2% wag.  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Fig. 5. Structure of brittle fracture of the polyurethane nanocomposite 2.0/P/CG+2%wt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Rys. 6. Struktura kruchego przełomu nanokompozytu poliuretanowego 2,0/P/CG zawierającego 5% wag.  $\text{Al}_2\text{O}_3$

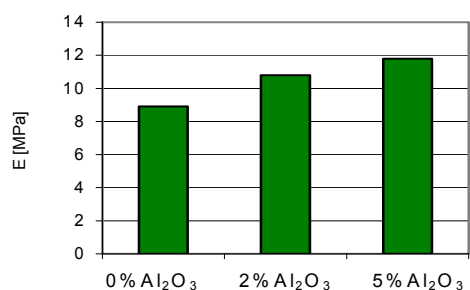
Fig. 6. Structure of brittle fracture of the polyurethane nanocomposite 2.0/P/CG+5%wt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Rys. 7. Gęstość poliuretanu 2.0/P/CG bez i z różnym udziałem nanonapełniacza  $\text{Al}_2\text{O}_3$

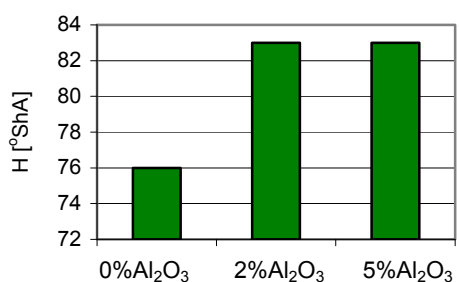
Fig. 7. Density of the polyurethane 2.0/P/CG without and with addition nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$

Wprowadzenie nanocząstek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do elastomerów uretanowomocznikowych powoduje wyraźny wzrost modułu Younga (rys. 8), tym większy, im większy jest udział nanocząstek. Aglomeraty cząstek prowadzą do obniżenia sztywności PU, zaś jej wzrost świadczy o dobrym rozproszeniu nanocząstek.



Rys. 8. Moduł Younga poliuretanu 2,0/P/CG bez i z różnym udziałem nanonapełniacza  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Fig. 8. Young modulus of the polyurethane 2.0/P/CG without and with addition nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$



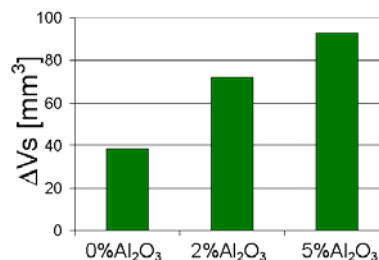
Rys. 9. Twardość poliuretanu 2,0/P/CG bez i z różnym udziałem nanonapełniacza  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Fig. 9. Hardness of the polyurethane 2.0/P/CG without and with addition nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$

Rysunek 9 przedstawia wyniki badań twardości nanokompozytów poliuretanowych, która niezależnie od udziału nanonapełniacza, w badanym zakresie, wzrasta o 8% w stosunku do twardości osnowy. Brak różnicowania wartości twardości przy 2 i 5% wag.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  może świadczyć o tym, że właściwość ta nie jest czuła na zmianę udziału nanocząstek w kompozycie.

Istotnym parametrem użytkowym wytwarzanych elastomerów uretanowomocznikowych jest ich zużycie

ściernie. Zaproponowane jako osnowa elastomery charakteryzują się dużą odpornością na zużycie ściernie.



Rys. 10. Zużycie ściernie poliuretanu 2,0/P/CG bez i z różną zawartością nanonapełniacza  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Fig. 10. Abrasive wear of the polyurethane 2.0/P/CG without and with different addition nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$

Przedstawiona zależność zużycia ściernego od udziału nanocząstek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rys. 10) pokazuje, że wprowadzenie nanocząstek przyczynia się do wzrostu zużycia ściernego. Zużycie ściernie rośnie przy większej zawartości nanonapełniacza oraz wówczas, gdy tworzą się aglomeraty nanocząstek.

## PODSUMOWANIE

Badania ilościowe proszków  $\text{Al}_2\text{O}_3$  po syntezie chemicznej i obróbce cieplnej wskazują na ich nanometryczną budowę - średni rozmiar cząstek  $d_2 \leq 60$  nm. Jednakże otrzymany nanoproszek posiada budowę aglomeratową (średni rozmiar aglomeratów  $\leq 1$   $\mu\text{m}$ ).

Wyrzwanie proszków  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w temperaturze: 350, 600, 900°C nie wpływa na rozmiar cząstek badanych proszków. Wyrzwanie w temperaturze 1200°C powoduje 30% wzrost średniego rozmiaru ziaren (zachodzą już procesy spiekania) oraz wzrost stopnia krystaliczności tlenku glinu i transformację fazową  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$ ,  $\epsilon$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

W wyniku wygrzewania w temperaturze 600°C powstaje proszek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o średniej wielkości cząstek  $d_2 = 41$  nm i najmniejszym stopniu aglomeracji.

Dodanie nanocząstek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do poliuretanu powoduje wzrost jego gęstości, modułu Younga, twardości i zużycia ściernego. O ile wzrost twardości i sztywności jest korzystny z punktu widzenia możliwych zastosowań otrzymywanych poliuretanów, to wzrost zużycia ściernego jest niekorzystny. Wiadomo jednak, że dodanie cząstek materiałów o znacznie większej twardości niż twardość poliuretanu zwiększa jego zużycie ściernie przez wrywanie cząstek z materiału osnowy w trakcie ścierania.

## LITERATURA

- [1] Jurczyk M., Jakubowicz J., Nanomateriały ceramiczne, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2004.

- [2] Jurczyk M., *Nanomateriały, Wybrane zagadnienia*, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2001.
- [3] Piecyk L., *Nanokompozyty polimerowe tworzywa o nowych właściwościach*, VTS-Vademecum tworzyw sztucznych, 2002, 1, 14-21.
- [4] Gilman J.W., *Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites*, *Applied Clay Science* 1999, 15, 31-49.
- [5] Magaraphan R., Lilayuthalrt W., Sirivat A., Schwank J.W., *Preparation, structure, properties and thermal behavior of rigid-rod polyimide/montmorillonite nanocomposites*, *Composites Science and Technology* 2001, 61, 1253-1264.
- [6] Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V., *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH 2003, 103, 109.
- [7] Siegel R.W., Chang S.K., Ash B.J., Stone J., Ajayan P.M., Doremus R.W., Schadler L.S., *Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites*, *Scripta Mater.* 2001, 44, 2061-2064.
- [8] Kunicki A.R., Pasynkiewicz S., Jankowski J., Mańk B., *Alkoxyalumoxanes (ROAlO)<sub>n</sub> - Synthesis and Properties*, *Polish J. Chem.* 2004, 18, 1857-1846.
- [9] Michalski J., Wejrzanowski T., Pielaszek R., Konopka K., Łojkowski W., Kurzydłowski J.K., *Application of image analysis for characterization of powders*, *Material Science* 2005, 23, 1.
- [10] Kurzydłowski K.J., Ralph B., *Quantitative description of micro-structure of materials*, CRC Press, Baton Rouge 1995.
- [11] Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J., *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 2000.

Recenzent  
Stanisław Wierziński