

## ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH STOSOWANYCH W METODACH SZYBKIEGO PROTOTYPOWANIA

GRZEGORZ BUDZIK, TADEUSZ MARKOWSKI, MARIUSZ OLEKSY

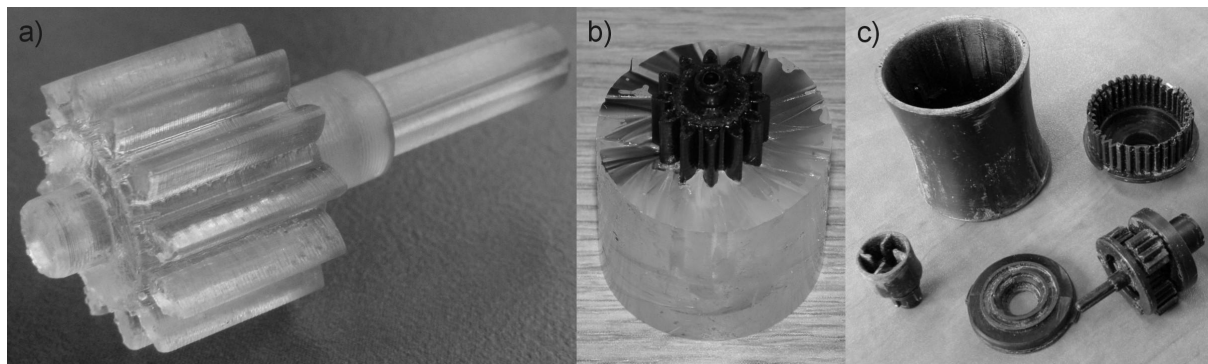
*Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska  
e-mail: gbudzik@prz.edu.pl, tmarkow@prz.edu.pl, molek@prz.edu.pl*

**Streszczenie.** Artykuł przedstawia analizę właściwości mechanicznych wybranych nanokompozytów polimerowych stosowanych w metodach szybkiego prototypowania. Celem badań było określenie zmian właściwości mechanicznych nanokompozytów w stosunku do materiałów wyjściowych. Analizie poddane zostały wytworzone w wyniku badań własnych próbki nanokompozytów polimerowych na bazie żywicy poliestrowej epoksydowej i poliuretanowej. Jako nanonapełniacz zastosowano bentonity rozdrobione i przetworzone w skali nano, wprowadzone do matrycy polimerowej ze stężeniami 1, 2 i 3%.

### 1. WSTĘP

Nanokompozyty polimerowe cieszą się coraz większym zainteresowaniem jako materiały wykorzystywane w procesie badawczym i produkcyjnym. Potencjalne zastosowania nanokompozytów są bardzo duże ze względu na wysoką wytrzymałość mechaniczną oraz odporność termiczną i chemiczną. Nanokompozyty polimerowe mogą mieć również zastosowanie w technologiach szybkiego wytwarzania prototypów [1, 2, 3, 4, 5]. Producenci tworzyw stosowanych w technikach szybkiego prototypowania oferują przede wszystkim „czyste” żywice epoksydowe, poliestrowe czy poliuretanowe. Zakres zastosowań tworzyw tego typu jest ograniczony przede wszystkim ze względu na wytrzymałość mechaniczną. Z tego względu celowe jest prowadzenie prac nad podwyższeniem wybranych parametrów materiałów polimerowych poprzez wytworzenie na ich bazie kompozytów, w tym nanokompozytów [6-13, 17].

W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych nowych materiałów – nanokompozytów na podstawie produkowanych seryjnie żywic chemoutwardzalnych: poliestrowej (UP) - Polimal 109, epoksydowej (EP) Epidian 5, produkcji ZCh „Organika-Sarzyna” oraz poliuretanowej (PU) - RenCast FC55, produkcji HUNTSMAN. Żywice te są stosowane do szybkiego wytwarzania prototypów metodą Vacuum Casting. Jako nanonapełniacz zastosowano tzw. nanobenty ZR-1 i ZR-2 produkcji ZGM Zębiec w Zębcu koło Starachowic, wprowadzone do matrycy polimerowej ze stężeniem 1, 2 i 3%. Badania właściwości mechanicznych zostały wykonane na próbkach o kształcie zgodnym z polską normą [14, 15, 16]. Dodatkowo w celu wykonania analizy właściwości przetwórczych zostały odlane prototypy elementów planetarnej przekładni zębatej (rys. 1).



Rys. 1. Prototypy badawcze przekładni zębatej: a) model bazowy SLA, b) nanokompozytowy prototyp z fragmentem formy silikonowej, c) elementy przekładni planetarnej

Wszystkie prototypy badawcze odlano techniką Vacuum Casting (VC) w silikonowych formach wykonanych na bazie modeli stereolitograficznych (SLA).

## 2. WYTWORZENIE NANOKOMPOZYTOWYCH MATERIAŁÓW

Proces otrzymywania materiałów nanokompozytowych kompozytowych zrealizowanych został w kilku etapach. W pierwszym etapie sporządzono kompozycje o różnych stężeniach nanonapełniacza i wstępnie wymieszane. Następnie dla lepszego zdyspergowania nanobententu w żywicy zastosowano ucieranie za pomocą szybkoobrotowego homogenizatora z przystawką do ucierania (prędkość obrotowa mieszadła wynosiła  $1050 \text{ s}^{-1}$ ). W procesie wytwarzania nanokompozytu bardzo istotny jest dobór metody zdyspergowania napełniacza w żywicy, dlatego do wytworzenia kompozytów zastosowana została metoda ultradźwiękowo – rozcierająca. Zastosowanie takiej kombinacji metod wyraźnie wpłynęło na poprawę homogenizacji napełniacza w żywicy. Efekt ten wspomogła także dobrana w wyniku odrębnych badań temperatura homogenizacji, która wynosiła  $50^\circ\text{C}$  [7, 8, 9]. Podczas procesu wytwarzania zaobserwowano obniżenie lepkości mieszaniny oraz poprawę eksfoliacji nanobentów w badanych żywicach.

## 3. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH

Próbki z nanokompozytów poddano następującym badaniom wytrzymałościowym: wytrzymałości przy statycznym rozciąganiu, zginaniu, udarności bez karbu metodą Charpy'ego, twardości wg Brinella.

### 3.1. Badanie wytrzymałości przy statycznym rozciąganiu

Badanie wytrzymałości na rozciąganie wykonano za pomocą maszyny wytrzymałościowej typu ZWICK Z010, przy prędkości przesuwu  $2 \text{ mm/min}$ , w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ , zgodnie z normą [14]. Wyniki pomiaru rejestrowano i obliczono za pomocą programu sterującego maszyną.

Badania wykonano na próbkach o kształcie zgodnym z PN-EN ISO 527-1:1998 w postaci tzw. wiosełek, odlanych z nanokompozytów żywic syntetycznych napełnionych nanobentami ZR1 i ZR2 w stężeniu 1, 2, 3%. Uzyskane wyniki badań zamieszczono w tabeli 1 i 2. Na podstawie uzyskanych wyników badań wytrzymałościowych zaobserwowano, że dodatek nanobentów do żywic syntetycznych spowodował wzrost wartości naprężenia zrywającego

badanych kompozytów. Najlepsze rezultaty badań uzyskano dla kompozytów: EP, UP i PU z 3% dodatkiem nanobentu ZR1, wzrost ten wyniósł średnio około 70-85%.

Zaobserwowano także wyraźny efekt wzrostu wydłużenia względnego przy zerwaniu, który wyniósł około 50% dla wszystkich badanych kompozytów.

Tabela 1. Wyniki badań naprężenia przy zerwaniu,  $\sigma_r$  [MPa] badanych kompozytów

Rodzaj żywicy	Naprężenie przy zerwaniu dla żywicy bez dodatku nanobentów [MPa]	Naprężenie przy zerwaniu nanokompozytów z nanobentami ZR1 i ZR2 [MPa]					
		Stężenie ZR1 [%]			Stężenie ZR2 [%]		
		1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0
Polimal 109	11,62±0,91	14,12 ±0,57	16,34 ±0,49	18,34 ±0,11	13,45 ±0,17	15,56 ±0,40	17,24 ±0,21
Epidian 5	19,80±1,01	24,34 ±1,67	28,88 ±1,04	37,34 ±3,11	22,73 ±1,12	26,58 ±1,55	32,87 ±2,87
RenCast FC55	12,12±0,22	15,33 ±0,15	17,57 ±0,21	19,82 ±0,31	14,93 ±0,23	16,67 ±0,11	18,13 ±0,27

Tabela 2. Wyniki badań wydłużenia względnego przy zerwaniu  $\epsilon_r$ , [%] badanych kompozytów

Rodzaj żywicy	Wydłużenie przy zerwaniu dla żywicy bez dodatku nanobentów [MPa]	Wydłużenie względne przy zerwaniu nanokompozytów z nanobentami ZR1 i ZR2 [MPa]					
		Stężenie ZR1 [%]			Stężenie ZR2 [%]		
		1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0
Polimal 109	5,11±0,31	8,23 ±0,14	8,64 ±0,09	8,89 ±0,06	8,00 ±0,07	8,11 ±0,11	8,32 ±0,12
Epidian 5	3,23±0,29	7,03 ±0,22	7,34 ±0,19	7,49 ±0,14	6,83 ±0,26	7,04 ±0,12	7,11 ±0,17
RenCast FC55	5,98±0,14	9,01 ±0,09	9,34 ±0,11	9,62 ±0,15	8,88 ±0,13	9,16 ±0,16	9,22 ±0,11

Analizując wyniki badań wytrzymałości przy statycznym rozciąganiu, można stwierdzić, że uzyskano nieznacznie lepsze wyniki dla kompozytów badanych żywicy syntetycznych z dodatkiem nanobentu ZR1 w porównaniu z dodatkiem nanobentem ZR2. Związane jest to najprawdopodobniej obecnością grupy benzylovej w modyfikatorze nanobentu ZR1, która przyczyniła się do większego rozsunienia się płytek glinokrzemianu warstwowego - nanobentu ZR1 [9-13]. Większe rozsuniecie płytek wpływa na lepszą penetrację żywicy syntetycznej między płytki glinokrzemianu podczas homogenizacji, co ma bezpośredni wpływ na eksfoliację i stopień zdyspergowania nanonapełniacza w żywicy. Oprócz tego kompatybilność chemiczna grupy benzylovej nanobentu ZR1 z zastosowanymi do badań żywicami jest większa niż alifatycznej dla modyfikatora nanobentu ZR2.

Należy podkreślić, że analizowane kompozyty charakteryzowały się także dużą transparentnością i ograniczoną sedymentacją napelniacza podczas przechowywania ciekłej mieszaniny.

### 3.2. Badanie twardości wg Brinella

Pomiar został wykonany za pomocą twardościomierza Brinella zgodnie z normą [15]. Za wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną z 10 pomiarów. Uzyskane wyniki badań

zestawiono w tabeli 3. Twardość badanych nanokompozytów wzrosła proporcjonalnie do ilości nanonapełniacza. Twardość jest również zależna od rodzaju materiału bazowego (żywicy syntetycznej) oraz rodzaju nanonapełniacza (tabela 3). Najwyższe wartości twardości uzyskano dla 3% zawartości nanobentu ZR1 w kompozycie. Dla wszystkich rodzajów żywic syntetycznych zanotowano wzrost twardości w zakresie 40-70%.

Tabela 3. Wyniki badań twardości wg Brinella badanych kompozytów

Rodzaj żywicy	Twardość Brinella dla żywic bez dodatku nanobentów	Twardość Brinella nanokompozytów z nanobentami ZR1 i ZR2					
		Stężenie ZR1 [%]			Stężenie ZR2 [%]		
		1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0
Polimal 109	24,52±0,18	28,12 ±0,41	32,99 ±0,21	39,89 ±0,18	27,44 ±0,12	31,42 ±0,23	36,92 ±0,12
Epidian 5	41,52±0,29	48,32 ±0,92	59,84 ±0,12	77,13 ±0,33	44,32 ±0,32	51,77 ±0,31	69,18 ±0,14
RenCast FC55	18,32±0,11	22,08 ±0,11	26,49 ±0,16	31,46 ±0,18	21,67 ±0,16	25,21 ±0,23	30,99 ±0,25

### 3.3. Badanie udarności wg Charpy'ego

Badania wykonano za pomocą młota Charpy'ego o energii uderowej 1,0 J zgodnie z normą [16]. Wyniki badań udarności wg Charpy'ego nanokompozytów przedstawiono w tabeli 4. Na podstawie analizy uzyskanych wyników można stwierdzić, że dodatek nanobentów do badanych żywic syntetycznych: epoksydowej nienasyconej poliestrowej i poliuretanowej wpływa korzystnie na odporność na uderzenie. W przypadku kompozytów z 3% dodatkiem nanobentów, zarówno ZR1 jak i ZR2 zaobserwowano ponad dwukrotny wzrost udarności. Nanokompozyty zawierające nanobent ZR1 charakteryzowały się lepszą odpornością na uderzenie niż kompozyty zawierające nanobent ZR2.

Tabela 4. Wyniki badań udarności wg Charpy'ego badanych kompozytów

Rodzaj żywicy	Udarność Charpy'ego dla żywic bez dodatku nanobentów [J/mm <sup>2</sup> ]	Udarność Charpy'ego nanokompozytów z nanobentami ZR1 i ZR2 [J/mm <sup>2</sup> ]					
		Stężenie ZR1 [%]			Stężenie ZR2 [%]		
		1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0
Polimal 109	0,32±0,12	0,37 ±0,06	0,51 ±0,07	0,62 ±0,09	0,36 ±0,04	0,50 ±0,06	0,60 ±0,07
Epidian 5	0,99±0,19	1,35 ±0,12	1,87 ±0,12	2,34 ±0,09	1,23 ±0,10	1,62 ±0,08	2,07 ±0,09
RenCast FC55	0,28±0,09	0,34 ±0,08	0,52 ±0,10	0,69 ±0,07	0,33 ±0,11	0,48 ±0,09	0,58 ±0,09

## 4. PODSUMOWANIE

Badania właściwości mechanicznych nanokompozytów otrzymanych na bazie żywic poliestrowych, epoksydowych i poliuretanowych wykazały wzrost wszystkich analizowanych parametrów w stosunku do parametrów materiałów wyjściowych. Dodatek nanobentów do

syntetycznych żywic (EP, UP i PU) spowodował wzrost następujących parametrów: wytrzymałości na rozciąganie (ok. 85%), wydłużenia względnego przy zerwaniu (ok. 50%), twardości wg Brinella (ok. 70%) oraz udarność bez karbu (ok. 120%).

Dodatkowo przeprowadzona została analiza procesu wypełniania formy silikonowej podczas wytwarzania prototypów kół zębatach. Podczas procesu wypełniania formy nie stwierdzono różnicy w stosunku do przebiegu wypełniania oryginalnymi żywicami. Stwierdzono natomiast poprawę własności rozformowania matrycy silikonowej z prototypami wykonanymi z nanokompozytów. Było to szczególnie zauważalne dla cienkościennych elementów o skomplikowanych kształtach. Powodem tego było m.in. polepszenie właściwości mechanicznych w tym poprawy elastyczności. Dzięki temu odlane prototypy nie ulegały uszkodzeniom podczas rozformowania, co miało miejsce w przypadku zastosowania nienapełnionych żywic syntetycznych zwłaszcza żywicy epoksydowej. Dodatek nanobentów o wartości do 3% nie pogorszył płynięcia żywicy w formie, czego można było się obawiać, ze względu na to, że modyfikowane glinokrzemiany warstwowe nadają żywicom syntetycznym właściwości tiksotropowe.

W otrzymanych kompozytach dodatek nanonapełniacza w zakresie 1-3% wpłynął na ograniczenie sedymentacji w stosunku do żywic bazowych, ale nie pogorszył płynięcia kompozytu w formie, co jest bardzo ważne w technologii Vacuum Casting.

Zastosowanie nanokompozytów żywic syntetycznych w technologiach szybkiego prototypowania w tym technologii Vacuum Casting daje bardzo dobre efekty w postaci polepszenia właściwości wytrzymałościowych i przetwórczych. Wyraźny wzrost parametrów wytrzymałościowych w stosunku do materiałów wyjściowych pozwala na wytwarzanie prototypów badawczych i użytkowych o właściwościach zbliżonych, a nawet przewyższających produkty wykonywane seryjnie z tworzyw termoplastycznych.

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2009-2009 jako projekt badawczy rozwojowy (R03 021 02).*

## LITERATURA

1. Budzik G.: Synteza i analiza metod projektowania i wytwarzania prototypów elementów o skomplikowanych kształtach na przykładzie wirników turbosprężarek. Rzeszów : Oficyna Wyd. Pol. Rzesz., 2007.
2. Budzik G.: Possibilities of using vacuum casting process for manufacturing cast models of turbocharger impeller, „Journal of KONES Powertrain and Transport” 2007, Vol. 14, No. 3, p. 125-130.
3. Budzik G., Markowski T., Sobolak M.: Nowe możliwości w projektowaniu kół zębatach wykonywanych z tworzyw sztucznych. „Acta Mechanica Slovaca”, 2006, 2B/2006, s. 67-72.
4. Budzik G., Markowski T., Sobolak M.: Metody zwiększenia dokładności prototypów wykonywanych wybranymi technikami RP. „Projektowanie procesów technologicznych TPP 2006”, Komisja Budowy Maszyn PAN O/Poznań, Poznań 2006, s. 65-70.
5. Galina H., Oleksy M.: Czwartorzędowe sole amoniowe w technologii i wytwarzania i przetwórstwa nienasyconych żywic poliestrowych. W: Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania. Poznań : Wyd. Inst. Techn. Drewna, 2001, s. 133-146.
6. Oleksy M., Galina H.: Tiksotropowe, nienasycone żywice poliestrowe o przedłużonej trwałości z zastosowaniem modyfikowanych smektytów. „Polimery” 2000, 45, 541.

7. Oleksy M., Heneczkowski M.: Tiksotropowe kompozycje nienasyconych żywic poliestrowych z modyfikowanymi glinami smektycznymi. „Polimery” 2004, 49, 806.
8. Oleksy M., Heneczkowski M., Galina H.: Chemosetting resins containing fillers. I. Unsaturated polyester resin compositions containing modified smectites. „Journal of Applied Polymer Science” 2005, 3, 793
9. Oleksy M., Heneczkowski M.: Modyfikowane bentonity jako aktywne adsorbery par styrenu. „Polimery” 2005, 50, 57
10. Oleksy M., Heneczkowski M.: Kompozycje nienasyconych poliestrów z organoglinami. Wrocław : Oficyna Wyd. Pol. Wrocław. , 2003, 52, 596
11. Oleksy M., Galina H., Potoczek M.: Kompozycje polimerowe z modyfikowanymi smektytami. Zesz. Nauk. Pol. Śl. 2001, 146, 165
12. Oleksy M., Galina H.: Kompozyty polimerowe z modyfikowanymi smektytami. Częstochowa : Wyd. Pol. Częst. 2002, s. 86-94
13. Oleksy M., Heneczkowski M., Budzik G.: Composites of unsaturated polyester resins applied in vacuum casting. „Polimery” 2008.
14. PN-EN ISO 527-1:1998.
15. PN-EN ISO 179-1:2000.
16. PN-EN ISO 2039-1:1987.
17. Potoczek M., Heneczkowski M., Oleksy M.: A new polyurethane binder providing high greek strenght of dry pressed alumina. Elsevier Ceramics Intenational, 2003, 29, 259

## **ANALYSYS OF MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER NANOCOMPOSITIES IN RAPID PROTOTYPING METHODS**

Summary. The article presents analysis of mechanical properties of polymer nanocomposities applied in rapid prototyping methods. The goal of the research was to define mechanical properties modification of nanocomposities in relation to properties of basic materials. Analysis have been made on a sample of polymer nanocomposities. Nanocomposities have been made on the basis of polyester resin, epoxide resin and polyurethane resin. As a filler modified bentonites in nano scale (nanobents) have been used. Nanofillers have been added in the different concentrations 1, 2 and 3 phr.