



UNIWERSYTET RADOMSKI
im. Kazimierza Pułaskiego

WYDZIAŁ MECHANICZNY

Dyscyplina naukowa: **Inżynieria mechaniczna**

ROZPRAWA DOKTORSKA

**KSZTAŁTOWANIE WŁAŚCIWOŚCI EKSPLOATACYJNYCH
HYBRYDOWYCH NANOKOMPOZYTÓW EPOKSYDOWYCH
DO ZASTOSOWAŃ W INŻYNIERII MECHANICZNEJ**

Wykonał:

mgr. inż. Patryk Suroń

nr albumu 258

Promotor:

dr hab. inż. Anita Białkowska,
prof. UR

Praca przyjęta do obrony:

.....

data i podpis promotora

Radom 2026

*Pracę tę dedykuję mojej zmarłej
Mamie – za nieustanne wsparcie,
wiarę we mnie oraz motywację do
spełniania marzeń i stawania się
lepszym człowiekiem.*

*Pragnę podziękować wszystkim osobom, które przyczyniły się do powstania tej dysertacji.
Dziękuję mojej rodzinie za wsparcie, jakie uzyskałem w trakcie studiów doktoranckich na
Wydziale Mechanicznym Uniwersytetu Radomskiego im. Kazimierza Pułaskiego.
Dziękuję prof. Mohamed Bakar za dzielenie się pomysłami, inspiracje i pomoc w
rozwiązywaniu problemów technicznych.*

*Dziękuję dr inż. Leszkowi Chałko za pomoc przy prowadzeniu analiz metodami DOE.
Dziękuję dr inż. Sylwesterowi Stawarzowi za pomoc przy prowadzeniu badań zużyciowych.
Dziękuję dr inż. Marcinowi Wikło, prof. URad. za pomoc przy symulacjach numerycznych w
środowisku ANSYS*

*Szczególne podziękowania składam Promotorowi Pani dr. hab. inż. Anicie Białkowskiej, prof.
URad. za nieocenione wsparcie naukowe i techniczne, za wspólną pracę oraz umożliwienie
realizacji niniejszej rozprawy.*

Streszczenie

Rozprawa doktorska składa się z dwóch integralnych części.

Pierwsza z nich zawiera przegląd literaturowy przedstawiający krótką historię materiałów kompozytowych, charakterystykę stosowanych matryc i napełniaczy w kompozytach o osnowie polimerowej ze szczególnym naciskiem na kompozyty epoksydowe. W ramach uzupełnienia istniejącej od lat wiedzy uwzględniono najnowsze kierunki badań i zastosowań kompozytów o osnowie polimerowej, w tym o osnowie z żywicy epoksydowej. Ukazano również struktury hybrydowe jako lepszą alternatywę dla standardowych binarnych kompozytów. Skupiono się nad stosowanymi powszechnie sposobami badania tych innowacyjnych materiałów oraz oznaczaniu ich właściwości, w tym sposobie obliczania wartości charakteryzujących te materiały, ze szczególnym naciskiem na właściwości mechaniczne i termiczne.

Dруга część rozprawy doktorskiej zawiera część eksperymentalną.

W części badawczej opisano proces wytwarzania kompozytów epoksydowych o właściwościach mechanicznych i termicznych, które predestynowałyby je do zastosowania w inżynierii mechanicznej. W pierwszym etapie pracy matrycę polimerową Epidian 52 modyfikowano jednym modyfikatorem dzięki czemu otrzymano kompozyty/nanokompozyty binarne. W drugim etapie pracy użyto dwóch modyfikatorów, aby otrzymać kompozyty hybrydowe. Stosowano różne ilości jednego z czterech (w kompozytach binarnych) lub dwóch z czterech (w kompozytach hybrydowych) modyfikatorów: tj. modyfikatora polimerowego - poliuretanu (Desmocup 12) lub nanoglinek – warstwowych montmorylonitów (MMT) o zmodyfikowanej powierzchni (Nanomer I.28E), lub bez jej modyfikacji (Cloisite Na⁺), lub niemodyfikowanych powierzchniowo nanorurek węglowych (CNT). Składniki kompozycji mieszano dwuetapowo tj. za pomocą mieszadła mechanicznego i kolejno za pomocą mieszadła ultradźwiękowego (sonifikacji).

Kompozyty binarne (z Epidian 52 i różnych ilości jednego ze stosowanych modyfikatorów tj. Desmocup 12 lub Nanomer I.28E lub Cloisite Na⁺ lub CNT) wytwarzano stosując różne czasy sonifikacji komponentów i oznaczono ich właściwości mechaniczne. Na tym etapie ustalono ilości użytego modyfikatora oraz czas jego dyspergowania ultradźwiękami w matrycy epoksydowej zapewniające sporządzanym kompozytom binarnym najlepsze: udarność, zginanie trójpunktowe, propagację pękania. Na podstawie oznaczonych właściwości kompozytów binarnych wytypowano materiał charakteryzujący się najlepszą charakterystyką

mechaniczną do dalszych badań. Stanowiło to podstawę do wyznaczenia, nazwanych jako optymalne: ilości modyfikatora i parametrów sporządzania kompozycji (czasu sonifikacji) warunkujących najlepsze właściwości mechaniczne wytworzonych materiałów.

Żywicę epoksydową, wprowadzoną w optymalnej ilości do Epidian 52 nanonapełniacz (Nanomer I28.E lub Cloisite Na⁺ lub CNT) oraz różne ilości jednego z pozostałych modyfikatorów dyspergowano we wcześniej wyznaczonych dla kompozytów binarnych optymalnych warunkach uzyskując tym samym nanokompozyty hybrydowe. Kolejno przeprowadzono ocenę ich właściwości mechanicznych i termicznych. Właściwości wytworzonych materiałów analizowano z uwzględnieniem zarówno występowania synergizmu pomiędzy stosowanymi składnikami kompozycji, jak i struktury wytworzonych kompozytów. Na podstawie wyników badań właściwości otrzymanych materiałów kompozytowych wskazano potencjalne kierunki zastosowań wytypowanych w pracy nanokompozytów, charakteryzujących się odpornością termiczną oraz zadowalającymi właściwościami mechanicznymi.

Dodatkowym elementem rozważań była analiza uzyskanych wyników badań termomechanicznych w aspekcie zależności pomiędzy zastosowanymi modyfikatorami (ich rodzajem i ilością), a możliwością istnienia interakcji pomiędzy użytymi komponentami.

Ponadto skorzystano ze statystycznych metod planowania eksperymentu i potwierdzono ich przydatność w porównaniu z tradycyjnymi metodami prowadzenia badań.

Osiągnięto zatem cel główny pracy jakim było takie ukształtowanie właściwości mechanicznych i termicznych hybrydowych kompozytów epoksydowych, aby własności te predestynowały ten materiał do implementacji jako elementy maszyn lub do innych zastosowań w obszarze inżynierii mechanicznej. Osiągnięto także cel naukowy. Podjęto bowiem próbę wytłumaczenia mechanizmów interakcji pomiędzy stosowanymi składnikami nanokompozytów warunkującej poprawę, istotnych z punktu widzenia użytkownika, właściwości mechanicznych i termicznych.

Przeprowadzono również wstępną ocenę odporności na ścieranie kompozytów hybrydowych wykazujących efekt synergii. Ponadto zastosowano analizę numeryczną w celu modelowania rozkładu naprężeń i odkształceń w materiale. Uzyskane wyniki stanowią podstawę do opracowania dalszego planu badań nad tym materiałem w przyszłości.

Abstract

The doctoral dissertation consists of two integral parts.

The first part comprises a literature review presenting a concise history of composite materials, along with a characterization of matrices and fillers used in polymer matrix composites, with particular emphasis on epoxy-based systems. As a continuation and extension of the long-established body of knowledge, the most recent research trends and applications of polymer matrix composites, including epoxy resin matrices, are discussed. Hybrid structures are also presented as an advantageous alternative to conventional binary composites. Particular attention is devoted to commonly applied methods for testing these advanced materials and determining their properties, including the calculation procedures used to characterize them, with special emphasis on mechanical and thermal properties.

The second part of the dissertation contains experimental study.

The experimental section describes the fabrication process of epoxy composites exhibiting mechanical and thermal properties that make them suitable for applications in mechanical engineering. In the first stage of the study, the polymer matrix (Epidian 52 epoxy resin) was modified with a single additive, resulting in binary composites/nanocomposites. In the second stage, two modifiers were introduced to obtain hybrid composites. Various amounts of one of four modifiers (in binary systems) or two of four modifiers (in hybrid systems) were employed, namely: a polymer modifier—polyurethane (Desmocat 12); nanoclays—layered montmorillonites (MMT) with modified surface (Nanomer I.28E) or unmodified surface (Cloisite Na⁺); and untreated carbon nanotubes (CNT). The components of the compositions were dispersed in a two-step process using mechanical stirring followed by ultrasonic mixing (sonication).

Binary composites (Epidian 52 containing various amounts of one modifier: Desmocat 12, Nanomer I.28E, Cloisite Na⁺, or CNT) were prepared using different sonication times, and their mechanical properties were determined. At this stage, the optimal modifier content and sonication time ensuring the most advantageous impact strength, three-point bending strength, and crack propagation resistance were identified. Based on the evaluated properties of the binary composites, the material exhibiting the most favorable mechanical performance was selected for further investigation. This provided the basis for defining the so-called optimal modifier content and processing parameters (sonication time) that ensured the best mechanical properties of the prepared materials.

Subsequently, epoxy resin containing the optimally selected nanofiller (Nanomer I.28E, Cloisite Na⁺, or CNT) and varying amounts of one of the remaining modifiers was dispersed under the previously established optimal conditions for binary composites, leading to the preparation of hybrid nanocomposites. Their mechanical and thermal properties were then evaluated. The properties of the obtained materials were analyzed with consideration given both to the occurrence of synergistic effects between the applied components and to the structural characteristics of the resulting composites. Based on the obtained results, potential application directions were proposed for the developed nanocomposites characterized by thermal resistance and satisfactory mechanical performance.

An additional aspect of the study involved the analysis of thermomechanical test results in terms of the relationships between the applied modifiers (their type and content) and the potential interactions among the components used.

Moreover, statistical design of experiments (DoE) methods was applied and their usefulness was confirmed in comparison with conventional experimental approaches.

Thus, the main objective of the dissertation, namely, the development of hybrid epoxy composites characterized by mechanical and thermal properties suitable for applications as machine components or in other areas of mechanical engineering—was achieved. The scientific objective was also fulfilled through an attempt to elucidate the complex interaction mechanisms between the nanocomposite constituents responsible for the improvement of mechanical and thermal properties critical from a practical standpoint.

A preliminary assessment of the wear resistance of hybrid composites exhibiting synergistic effects was also conducted. Furthermore, numerical analysis was performed to model the distribution of stresses and strains within the material. The results obtained provide a basis for establishing future research directions concerning this material system.

SPIS TREŚCI

Streszczenie.....	5
WYKAZ SKRÓTÓW.....	12
1. WSTĘP	13
2. MATERIAŁY KOMPOZYTOWE.....	18
2.1. Historia.....	18
2.2. Rodzaje materiałów kompozytowych.....	21
2.2.1. Kompozyty o osnowie metalowej.....	25
2.2.2. Kompozyty o osnowie ceramicznej.....	32
2.2.3. Kompozyty o osnowie polimerowej.....	36
2.3. Kompozyty polimerowe.....	38
2.3.1. Rodzaje stosowanych osnów polimerowych.....	38
2.3.2. Rodzaje stosowanych modyfikatorów.....	49
2.4. Zastosowanie kompozytów polimerowych.....	58
3. KOMPOZYTY O MATRYCY ŻYWICY EPOKSYDOWEJ.....	61
3.1. Rodzaje żywic epoksydowych.....	61
3.2. Modyfikacja żywicy epoksydowej.....	63
3.2.1. Kompozyty epoksydowe modyfikowane włóknami.....	63
3.2.2. Kompozyty epoksydowe modyfikowane cząstkami.....	69
3.2.3. Kompozyty epoksydowe modyfikowane cząstkami gumowymi.....	73
3.2.4. Kompozyty epoksydowe modyfikowane poliuretanem.....	75
3.2.5. Kompozyty epoksydowe modyfikowane nanonapełniaczami.....	79
3.3. Nanokompozyty hybrydowe żywicy epoksydowej.....	92
3.3.1. Nanokompozyty hybrydowe zawierające poliuretan.....	93
3.3.2. Nanokompozyty hybrydowe zawierające dwa rodzaje nanocząstek.....	97
3.4. Zastosowanie kompozytów epoksydowych.....	100
4. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW EPOKSYDOWYCH.....	104
4.1. Właściwości mechaniczne kompozytów epoksydowych.....	104
4.1.1. Odporność na propagację pęknięcia.....	104
4.1.2. Trójpunktowe zginanie.....	110
4.1.3. Udarność.....	113
4.2. Właściwości termiczne kompozytów epoksydowych.....	115
4.2.1. Termograwimetria.....	115
4.2.2. Różnicowa kalorymetria skaningowa.....	118
4.3. Projektowanie eksperymentu.....	121
5. CELE PRACY.....	124
6. METODYKA BADAŃ KOMPOZYTÓW EPOKSYDOWYCH.....	125

6.1.	Plan eksperymentu	125
6.2.	Surowce	130
6.3.	Metodyka badań	132
6.3.1.	Właściwości mechaniczne i termiczne	132
6.3.2.	Struktura i morfologia	133
6.3.3.	Badania dodatkowe	133
6.4.	Otrzymanie kompozytów	134
6.4.1.	Kompozyty binarne	134
6.4.2.	Kompozyty hybrydowe	136
7.	WYNIKI I ANALIZA BADAŃ.....	137
7.1.	Kompozyty binarne	137
7.1.1.	Kompozyty binarne modyfikowane poliuretanem	137
7.1.2.	Nanokompozyty binarne modyfikowane Nanomer I.28E.....	147
7.1.2.1.	Wpływ postaci nanonapełniacza na wybrane właściwości mechaniczne nanokompozytów .	147
7.1.2.2.	Wpływ acetonu na wybrane właściwości mechaniczne nanokompozytu	150
7.1.2.3.	Wpływ czasu homogenizacji kompozycji mieszadłem ultradźwiękowym na wybrane właściwości mechaniczne nanokompozytów	153
7.1.2.4.	Wpływ ilości dodanego Nanomeru I.28E na wybrane właściwości nanokompozytu.....	158
7.1.3.	Kompozyty binarne modyfikowane Cloisite Na+	168
7.1.4.	Kompozyty modyfikowane CNT	176
7.1.5.	Podsumowanie badań nad kompozytami binarnymi.....	183
7.2.	Kompozyty hybrydowe	186
7.2.1.	Nanokompozyty modyfikowane 1% Nanomeru I.28E i różnymi ilościami poliuretanu	186
7.2.2.	Nanokompozyty modyfikowane 1% Nanomeru I.28E i różnymi ilościami Cloisite Na+ ..	192
7.2.3.	Nanokompozyty modyfikowane 1% Cloisite Na+ i różnymi ilościami poliuretanu.....	201
7.2.4.	Nanokompozyty modyfikowane 1% CNT i różnymi ilościami poliuretanu	207
7.2.5.	Nanokompozyty modyfikowane 1% CNT i różnymi ilościami Nanomer I.28E.....	216
7.2.6.	Nanokompozyty modyfikowane 1% CNT i różnymi ilościami Cloisite Na+	223
7.2.7.	Potencjalne zastosowania hybrydowych kompozytów epoksydowych	225
8.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	228
9.	BADANIA TARCIA I SYMULACJA WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW HYBRYDOWYCH 232	
9.1.	Badania procesu tarcia.....	232
9.1.1.	Kompozyty hybrydowe zawierające 1% nanorurek i różne ilości poliuretanu	233
9.1.2.	Kompozyty hybrydowe zawierające 1% nanorurek i różne ilości montmorylonitu	234
9.2.	Symulacja właściwości użytkowych nanokompozytów hybrydowych żywicy epoksydowej	236
9.2.1.	Symulacja trójpunktowego zginania kompozytów polimerowych	236
9.2.1.1.	Symulacja naprężenia podczas trójpunktowego zginania	237

9.2.1.2.	Symulacja odkształcenia podczas trójpunktowego zginania	239
9.2.2.	Symulacja procesu propagacji pęknięcia w nanokompozytach	240
10.	LITERATURA.....	243
	Wykaz dorobku naukowego.....	262
	Spis rysunków	263
	Spis tabel.....	267

WYKAZ SKRÓTÓW

- MMC - (ang. Metal Matrix Composites), kompozyty o osnowie metalowej
- CNT - (ang. Carbon Nanotubes), nanorurki węglowe
- CMC - (ang. Ceramic Matrix Composites), kompozyty o osnowie ceramicznej
- PMC - (ang. Polymer Matrix Composites), kompozyty o osnowie polimerowej
- DGEBA- (ang. Diglycidyl Ether of Bisphenol A), eter diglicydylowy bisfenolu A
- TGDDM – (ang. Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane), czterofunkcyjna żywica epoksydowa N, N'- tetraglicydylo-4,4'diaminodifenylometan
- DSC - (ang. Differential Scanning Calorimetry), skaningowa kalorymetria różnicowa
- T_g – (ang. Glass transition temperature), temperatura zeszklenia
- O-H – (ang. Hydroxyl Group), grupa hydroksylowa
- K_C – (ang. critical stress intensity factor), współczynnik krytyczny intensywności naprężeń
- G_C - (ang. Critical Energy Release Rate), energia pęknięcia
- FTIR - (ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy), spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
- PU – (ang. Polyurethane), poliuretan
- EP – (ang. Epoxy resin), żywica epoksydowa
- IPN – (ang. Interpenetrating Polymer Network), wzajemnie przenikająca się sieć polimerowa
- SPIN – (ang. Semi Interpenetrating Polymer Network), półprzenikająca się sieć polimerowa
- DMA- (ang. Dynamic Mechanical Analysis), dynamiczna analiza mechaniczna
- MMT – (ang. Montmorillonite), montmorylonit
- CNF – (ang. Carbon Nano Fibers), nano włókna węglowe
- SEM – (ang. scanning electron microscope), skaningowa mikroskopia elektronowa
- MWCNT - (ang. Multi Walled Carbon Nanotubes), wielościenne nanorurki węglowe
- GNP – (ang. Graphene nanoplatelets), nanopłytki grafenowe
- TGA – (ang. Thermogravimetric Analysis), termograwimetria
- oMMT – (ang. organophilic montmorillonite), organofilowy montmorylonit
- LEFM - (ang. Linear Elastic Fracture Mechanics), liniowa sprężysta mechanika pęknięcia
- SEN - (ang. Single Edge Notch), karb na pojedynczej krawędzi
- SENB - (ang. Single Edge Notch Bending), zginanie z karbem na pojedynczej krawędzi
- DOE - (ang. Design of Experiment), planowanie eksperymentu

1. WSTĘP

W ciągu ostatnich lat wzrasta zapotrzebowanie na innowacyjne, wykorzystywane w wielu dziedzinach materiały. Z nowej generacji materiałów projektuje się m.in. specjalnego przeznaczenia urządzenia i części mechaniczne. Funkcjonalne materiały o ulepszonych właściwościach stanowią zatem przedmiot wielu poszukiwań i zapełniają liczne luki badawcze stanowiące argument za podejmowaniem badań nad ulepszaniem istniejących na rynku materiałów. Zatem kluczowym wydaje się ciągle projektowanie substytutów mających lepsze właściwości w stosunku do tychże, dotychczas produkowanych. Ważnym wydaje się, aby materiały takie posiadały dwie lub więcej pożądanych cech, warunkując tym samym szersze możliwości ich zastosowania. Z punktu widzenia eksploatacji urządzeń istotnymi wydają się właściwości mechaniczne i termiczne materiałów, z których wytworzone są detale w nowo projektowanych maszynach.

Materiały inżynierskie jako materiały konstrukcyjne wykorzystywane do budowy maszyn i urządzeń, obejmują metale, ceramikę, polimery i kompozyty. Jedną z grup tych ostatnich - kompozyty z matrycą polimerową, składają się z polimeru organicznego lub nieorganicznego jako matrycy i włókien lub cząstek jako materiału wzmacniającego mającego wymiary w skali od kilku milimetrów do nanometrów. Matryca polimerowa w takim kompozycie służy do mocnego związania modyfikatorów ze sobą, przenoszenia na nie obciążeń i równomiernego rozprowadzania przyłożonego obciążenia między nimi. Razem zapewniają one wytworzonemu materiałowi szereg wyjątkowych właściwości obejmujących lekkość, wysoką sztywność, wysoką wytrzymałość właściwą, dobrą odporność na zmęczenie, zużycie i korozję, łatwość wytwarzania, wydajność ekonomiczną, wysoką elastyczność projektowania i pożądane właściwości rozszerzalności cieplnej [Wang i inni, 2011]. Wydaje się, że istotną zaletą materiałów kompozytowych jest ich wysoki stosunek wytrzymałości do masy. Kompozyt modyfikowany włóknem węglowym waży około 25% tyle co stal i 70% tyle co aluminium, i jest znacznie mocniejszy i sztywniejszy od obu materiałów w przeliczeniu na masę. Ponadto, w porównaniu do kompozytów z matrycą metalową oraz ceramiczną i konwencjonalnych materiałów, kompozyty z matrycą polimerową są o wiele łatwiejsze do wytworzenia ze względu na ich stosunkowo niskie temperatury przetwarzania. Wyżej wspomniane właściwości sprawiają, że są one pożądanym typem kompozytu w wielu dziedzinach, takich jak motoryzacja, lotnictwo, medycyna, budownictwo, elektronika, komunikacja, sport, żegluga, wojsko, energetyka, przemysł, budownictwo.

Wśród wielu dostępnych materiałów matrycowych do najczęściej stosowanych należą żywice epoksydowe. Dzieje się tak z kilku powodów:

- żywice epoksydowe dobrze przylegają do szerokiej gamy napełniaczy, środków wzmacniających i podłoży;
- szeroka gama dostępnych żywic epoksydowych i środków utwardzających może być formułowana tak, aby uzyskać szeroki zakres właściwości po utwardzeniu i spełnić zróżnicowane spektrum wymagań dotyczących przetwarzania;
- podczas reakcji chemicznej między żywicami epoksydowymi a środkiem utwardzającym nie są wytwarzane żadne substancje lotne ani woda. W związku z tym skurcz po utwardzeniu jest zwykle niższy niż w przypadku żywic fenolowych lub poliestrowych;
- utwardzone żywice epoksydowe są nie tylko odporne na chemikalia, ale również zapewniają dobrą izolację elektryczną.

Istnieją jednak pewne ograniczenia w stosowaniu żywic epoksydowych. Są nimi: niska udarność, brak biodegradowalności, tendencje do delaminacji. Ponadto żywice epoksydowe są z natury kruche i wrażliwe na pękanie ze względu na ich silnie usieciowaną strukturę.

Obecnie szeroko bada się wpływ nieorganicznych nanocząstek i heterogenicznych polimerów na właściwości modyfikowanych nimi żywic epoksydowych. Zainteresowanie nanocząsteczkami jest spowodowane wynikami licznych badań jednoznacznie dowodzących, że właściwości mechaniczne wytworzonych przy ich udziale kompozytów zależą od wielkości cząstek napełniaczy. Ponadto, uzależnione od wielkości cząstek napełniaczy, interakcje międzyfazowe pomiędzy cząstkami modyfikatora, a matrycą kompozytu mają znaczący wpływ na poprawę właściwości kompozytu [Li i inni, 2020]. Wraz ze zmniejszeniem rozmiaru cząstek obszar kontaktu faz modyfikator-matryca wzrasta ze względu na zwiększenie powierzchni styku międzyfazowego na jednostkę objętości. Stosując nanonapełniacz jako wzmocnienie matrycy epoksydowej, obserwuje się znaczną poprawę właściwości kompozytu. Wynika to głównie z ulepszonej powierzchni styku faz i skutkuje lepszą zdolnością sieci polimerowej do przenoszenia obciążeń jakim poddawany jest kompozyt.

Jednak trudno jest aby nieorganiczne nanocząstki były równomiernie rozproszone w matrycy polimerowej. Równomierne ich rozproszenie warunkuje poprawę właściwości tak uzyskanego kompozytu w stosunku do stosowanej matrycy oraz determinuje izotropowość właściwości tego materiału.

W układzie nanokompozytu epoksydowego przestrzenne rozmieszczenie nanocząstek może przyjmować trzy stany: rozproszone, w skupiskach i w aglomeratach. Nanokompozyty z rozproszonymi nanocząsteczkami mogą wykazywać wysoki moduł i wytrzymałość, podczas gdy kompozyty z kilkoma skupiskami nanocząstek mogą posiadać podwyższoną twardość [Ren z zespołem, 2020]. Nanokompozyty wykazują kruchość i pękają przy niskim odkształceniu, jeśli nanocząsteczki się aglomerują. Zjawisko to związane jest z tym, że duże agregaty tworzą duże wtrącenia, powodujące niekorzystną, z punktu eksploatacyjnych właściwości, koncentrację naprężeń [Ma i inni 2017]. Jednak trudno jest przygotować nanokompozyty o idealnej strukturze i żywotności (rozumianej jako stabilność dyspersji cząstek w matrycy), ponieważ wysoka właściwa energia powierzchniowa nanonapełniaczy powoduje łatwą aglomerację modyfikatora [Hassan i współ. 2021]. Osiągnięcie dobrej dyspersji cząstek w matrycy stanowi duże wyzwanie w dziedzinie nanokompozytów [Hernandez - Perez i inni, 2017]. Stabilna dyspersja równomiernie rozłożonych nanocząstek w matrycy polimerowej jest zatem warunkiem koniecznym, aby nanokompozyty wykazywały dobre parametry [Wang z zespołem, 2020].

Istotny z punktu widzenia właściwości nanokompozytów, stan zdyspergowania nanocząstek może być zależny od wielu czynników. Należy tu wymienić wspomnianą już wielkość nanocząstek oraz właściwości powierzchniowe, elastyczność, masę cząsteczkową użytych do wytwarzania nanokompozytu polimerów, istnienie oddziaływań użytych składników itd., które to niejednoznacznie wpływają na zmianę energii układu podczas procesu dyspergowania [Kang z zespołem, 2021]. Niestety, brakuje systematycznych wskazówek teoretycznych dotyczących projektowania układów nanokompozytów polimerowych w związku z czym dla każdego testowanego układu matryca - modyfikator konieczne jest przeprowadzenie badań mających na celu określenie najlepszych metod otrzymania kompozytu.

Pośród kompozytów wyróżniamy kompozyty binarne składające się z matrycy i jednego modyfikatora i hybrydowe, w których skład wchodzi matryca i dwa modyfikatory użyte jednocześnie. Kompozyty hybrydowe są bardziej zaawansowane niż kompozyty binarne i mają szerszy zakres potencjalnych zastosowań. Przewiduje się, że zastosowanie w nanokompozytach hybrydowych wytypowanych układów modyfikatorów umożliwi poprawę właściwości tych materiałów w odniesieniu, do charakterystyki kompozytów binarnych do wytworzenia których zastosowano analogiczne jak w hybrydach modyfikatory. Celem który chcemy osiągnąć w zastosowanym układzie hybrydowym jest osiągnięcie synergizmu.

Efekt synergiczny to nieliniowy, kumulujący się efekt działania dwóch składników aktywnych o podobnych lub powiązanych ze sobą oddziaływaniach, lub składników aktywnych o sekwencyjnym lub uzupełniającym się działaniu [Miller i inni, 2007]. Efekt synergiczny jest skutkiem interakcji pomiędzy integralnymi składnikami tych innowacyjnych materiałów. W wyniku tych oddziaływań możliwe jest osiągnięcie efektu wyjściowego, który jest większy niż suma indywidualnych efektów każdej substancji z osobna. Efekty synergiczne wywierają wpływ bardziej znaczący niż mogłyby dodane substancje same wykazać.

W przypadku projektowania takiego układu (układu hybrydowego) musimy wziąć pod uwagę nie tylko oddziaływania między modyfikatorem a matrycą, ale również potencjalne oddziaływania między dwoma dodatkami.

Jak stwierdzono poprzednio, istnieje wiele czynników wpływających na właściwości, w tym mechaniczne i termiczne, wytwarzanych kompozytów. Ustalenie warunków optymalnych sporządzania kompozytów z matrycy polimerowej oraz dwóch wprowadzanych modyfikatorów może być trudne z racji istnienia ogromnej ilości potencjalnych czynników mogących wpływać na rozproszenie modyfikatorów. Może okazać się, że prowadzenie eksperymentu metodą prób i błędów będzie bardzo czasochłonne właśnie ze względu na mnogość potencjalnych zmiennych. Celowym wydaje się zatem rozważenie zastosowania statystycznych planów eksperymentów. Mogą one zmniejszyć ilość prób wymaganych, by sprawdzić czy wybrany parametr będący zmienną, rzeczywiście wpływa w znaczący sposób na badane właściwości otrzymanych nanokompozytów.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest ukazanie sposobu kształtowania właściwości eksploatacyjnych epoksydowych nanokompozytów hybrydowych poprzez dobór składu i metodyki ich wytwarzania, warunkujących uzyskanie pożądaných cech funkcjonalnych, mechanicznych i użytkowych materiałów mających zastosowanie w inżynierii mechanicznej.

W związku z tym, z wytworzonych w różnych warunkach kompozycji otrzymano kompozyty epoksydowe różniące się ilością i rodzajem wytypowanych wcześniej modyfikatorów. Określono wpływ użytych modyfikatorów oraz sposobu otrzymywania kompozytów na ich wybrane właściwości mechaniczne (udarność, wytrzymałość na zginanie, odporność na propagację pęknięcia), termiczne (odporność na temperaturę oraz zakres temperatur stosowania). Właściwości termiczne wytworzonych kompozytów określono przy użyciu różnicowej kalorymetrii skaningowej i termogravimetrii.

Właściwości mechaniczne i termiczne kompozytów związane są ściśle z mechanizmem oddziaływania stosowanych składników kompozycji.

Mechanizm ten można określić pośrednio poprzez ocenę struktury wytwarzanych materiałów. Celowym stała się więc przeprowadzona w pracy ocena interakcji użytych komponentów pozwalająca wytłumaczyć termomechaniczną charakterystykę wytworzonych kompozytów. Określona przy użyciu standardowych metod analitycznych (tj. fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni i mikroskopii elektronowej) struktura wytwarzanych w ramach pracy nowych materiałów inżynierskich pozwoliła na przybliżenie mechanizmu oddziaływania użytych komponentów oraz wytłumaczenie poprawy właściwości mechanicznych i termicznych wytypowanych na podstawie badań materiałów.

W oparciu o przeprowadzone analizy ukazano zatem determinanty kształtowania właściwości eksploatacyjnych innowacyjnych nanokompozytów hybrydowych o cechach warunkujących ich zastosowanie w wybranych kierunkach inżynierii mechanicznej.

Podczas prowadzenia badań postanowiono odpowiedzieć na następujące pytania:

- jaki wpływ na właściwości nanokompozytu ma ilość oraz postać (nanonapełniacz jako dyspersja lub in situ) w jakiej wprowadzony do matrycy zostanie modyfikator nieorganiczny;
- jaki wpływ na zdyspergowanie modyfikatora ma czas mieszania komponentów użytych do wytwarzania kompozytów;
- jaki wpływ na właściwości mechaniczne i termiczne wytworzonych nanokompozytów ma modyfikacja powierzchniowa użytego montmorylonitu;
- jaki jest mechanizm oddziaływania użytych modyfikatorów z matrycą kompozytu i jaki ma to wpływ na właściwości mechaniczne wytwarzanych w ramach pracy materiałów.

Ponadto na podstawie przeprowadzonych badań nad nanokompozytami binarnymi zaplanowano stworzenie układów hybrydowych i przetestowanie dostępnych kombinacji zróżnicowanych pod względem struktury modyfikatorów, aby otrzymać wyrób o jak najlepszych właściwościach. W tym celu skorzystano ze statystycznych metod planowania eksperymentu i sprawdzono ich przydatność w porównaniu z tradycyjnymi metodami prowadzenia badań.

2. MATERIAŁY KOMPOZYTOWE

2.1. Historia

Materiały kompozytowe istnieją tak długo, jak znana jest historia ludzkości. Wszechobecne, towarzyszące istnieniu istot żywych na ziemi, drewno to przecież naturalny kompozyt zawierający długie włókna celulozowe połączone spajającą je ligniną [1]. Takich przykładów są setki, tysiące, a bezsprzeczne są ich walory determinujące kierunki zastosowania.

Jedne z pierwszych zastosowań kompozytów zauważamy już w XVI wieku p.n.e., kiedy to pierwsi osadnicy Egiptu i Mezopotamii używali mieszanki błota i słomy do tworzenia mocnych i trwałych budynków. Największa na świecie kompozytowa struktura, która uosabia cywilizację w historii ludzkości, to starożytne miasto Arg-e-Bam. Miasto to zostało zbudowane z cegieł składających się ze słomy i błota, a jego historia sięga 2000 r. p.n.e. Słoma wzmacniała także inne starożytne produkty kompozytowe, w tym między innymi ceramikę i łodzie [2]. Również proces mumifikacji może być jednym z przykładów pierwszych, udokumentowanych w historii starożytnego Egiptu zastosowań materiałów kompozytowych. Mumie były owijane paskami białego płótna z cienką warstwą oleju, który chronił ciało przed uszkodzeniem. Najstarsza znana znaleziona mumia jest datowana na 3000 r. p.n.e. [3]. Później, w 1200 roku naszej ery, Mongołowie wynaleźli pierwszy łuk kompozytowy. Używając kombinacji drewna, kości i „kleju zwierzęcego”, kokardy zostały sprasowane i owinięte korą brzozy. Łuki te były niezwykle potężne i niezwykle celne. Kompozytowe łuki mongolskie zapewniły Czngischanowi dominację militarną, a dzięki technologii kompozytowej broń ta była najpotężniejszą bronią na ziemi aż do wynalezienia prochu [4].

Opracowana na początku XX wieku cała gama tworzyw sztucznych rozpoczęła współczesną erę kompozytów. Do tego czasu jedynym źródłem modyfikatorów klejów i spoiw były nietrwałe, nie spełniające oczekiwań naturalne żywice pozyskiwane z roślin i zwierząt. Jednakże, takie spoiwa nie spełniały oczekiwań użytkowników. Nowo opracowane tworzywa sztuczne nie były w stanie zapewnić wystarczającej wytrzymałości wytworzonych z nich materiałów do zastosowań konstrukcyjnych. Potrzebne było ich wzmocnienie, aby zapewnić wytrzymałość i sztywność wytwarzanych detali. Odtąd zauważalna jest intensyfikacja badań nad wzmacniającymi wypełniaczami do tworzyw. W 1935 r. firma Owens Corning wprowadziła na rynek pierwsze włókno szklane, które w połączeniu z polimerem tworzy, dzięki

kompatybilności z matrycą, niewiarygodnie wytrzymałą i dodatkowo lekką strukturę. Od tego czasu rozpoczęła się znana do dziś era polimerów wzmacnianych włóknami [2].

Wiele z największych osiągnięć w dziedzinie kompozytów przypada na okres II wojny światowej, kiedy to przeniesiono przemysł polimerów wzmacnianych włóknami z laboratorium do rzeczywistej produkcji. Alternatywne materiały były potrzebne do zastosowań w samolotach wojskowych. Inżynierowie szybko zdali sobie sprawę z innych zalet kompozytów, poza ich lekkością i wytrzymałością. Odkryto, że kompozyty z włókna szklanego są przezroczyste dla niektórych częstotliwości fal radiowych. Odkrywano wiele zalet tych materiałów inżynierskich i znajdowano dla nich coraz to inne zastosowania (np.: w osłonach elektronicznego sprzętu radarowego Radomes). Do 1945 roku ponad 7 milionów funtów włókien szklanych zostało wykorzystanych do różnych produktów, głównie do zastosowań wojskowych [5].

W latach 50-tych materiały kompozytowe rozwijały się nadal i wprowadzano je na inne niż wojskowość rynki, takie jak przemysł lotniczy, budowlany i transportowy. Pierwszy kompozytowy kadłub łodzi komercyjnej został wprowadzony w 1946 roku. Pełne nadwozie samochodu zostało wykonane z kompozytu i przetestowane w 1947 roku [4]. Doprowadziło to do opracowania Chevroleta Corvette z 1953 roku. Nadejście ery samochodów dało początek kilku nowym metodom formowania, takim jak formowanie tłoczne z masy i formowanie tłoczne masy w arkuszach. Te dwie techniki stały się dominującą metodą formowania w przemyśle motoryzacyjnym i innych gałęziach przemysłu.

W tym czasie Brandt Goldsworthy, często nazywany „dziadkiem kompozytów”, opracował nowe procesy produkcyjne i produkty. Przypisuje mu się liczne osiągnięcia, w tym bycie pierwszym, który wykonał deskę surfingową z włókna szklanego, co zrewolucjonizowało ten sport. Goldsworthy wynalazł również proces produkcyjny znany jako pultruzja. Obecnie produkty wytwarzane w tym procesie obejmują poręcze drabin, uchwyty narzędzi, rury, trzonki strzał, broje, podłogi pociągów, urządzenia medyczne i wiele innych.

W latach 60. rynek morski stał się największym konsumentem materiałów kompozytowych [6]. W 1961 r. opatentowano pierwsze włókno węglowe, które kilka lat później stało się dostępne na rynku. Na początku lat 60. ubiegłego wieku po raz pierwszy zostały opracowane kompozyty o matrycy metalowej (ang. Metal Matrix Composites - MMC). Główną motywacją do ich opracowania była potrzeba radykalnego zwiększenia wydajności strukturalnej materiałów metalicznych przy jednoczesnym zachowaniu ich wysokiej obojętności chemicznej, wysokiej wytrzymałości na ścinanie i wysokiej odporności w podwyższonych temperaturach. Rozwój wysokowytrzymałych monofilamentów umożliwił znaczny rozwój w zakresie opracowywania MMC wzmocnionych włóknami w latach 60-tych.

Kiedy zaawansowana technologia kompozytów była promowana we wczesnych latach 60-tych, nacisk kładziono na zwiększenie wydajności poprzez zmniejszenie masy strukturalnej; zaś bardzo mało uwagi poświęcono taniej produkcji. Popyt na wysokowydajne kompozyty został dodatkowo zwiększony przez wysokie koszty paliwa, które wynikały z kryzysu energetycznego w latach 70-tych [7]. Również w latach 60-tych zostały po raz pierwszy opracowane i wprowadzone na rynek włókna borowe w postaci monofilamentów. Hybrydy borowo-epoksydowe znajdują zastosowanie między innymi w kijach golfowych i rakietach tenisowych. Kompozyty wzmacniane włóknami boru były wykorzystywane również jako elementy konstrukcyjne.

W latach 70-tych (pomimo cięć w finansowaniu badań nad MMC) opracowano wiele lepszych żywic i ulepszonych włókien wzmacniających do zastosowań kompozytowych. DuPoint opracował charakteryzujące się wysoką wytrzymałością włókno aramidowe znane jako Kevlar, które stało się standardem w przemyśle zbrojeniowym, w obudowach silników, zbiornikach ciśnieniowych gazu, komercyjnych samolotach stało płatowych i helikopterach. Stosowanie w kompozytach nowo opracowanych włókien węglowych pozwala na stosowanie tego nowego materiału jako zamiennika metalu. Kompozyty węglowe wykazują znacznie wyższą wytrzymałość na ściskanie niż kompozyty aramidowe. W latach 70. kompozytowy rynek motoryzacyjny wyprzedził rynek morski jako rynek numer jeden w wykorzystaniu kompozytów - pozycję tę utrzymuje do dziś. W latach 70-tych i wczesnych 80-tych kompozyty zostały po raz pierwszy wykorzystane w zastosowaniach infrastrukturalnych w Azji i Europie.

W latach 80, główne wysiłki obejmowały wzmocnione cząstkami, wzmocnione wiskerami kompozyty o osnowie metalicznej na bazie aluminium dla komponentów samochodowych i lotniczych, gdzie wymagana była odporność na wysoką temperaturę.

W latach 90. dwa główne kierunki rozwoju obejmowały nieciężłe wzmocnienie aluminium i tytanu do zastosowań w podwyższonych temperaturach [8]. Aluminiowe kompozyty są doskonałym materiałem na wirniki hamulcowe dla pociągów dużych prędkości i elementy obrotowe w silnikach turbin gazowych. W latach 90-tych został zainstalowany pierwszy całkowicie kompozytowy most dla pieszych w Aberfeldy w Szkocji. W tym okresie w McKinleyville w Zachodniej Wirginii zbudowano pierwszy betonowy most wzmocniony włóknami, a w Russell w stanie Kansas zbudowano pierwszy most samochodowy wykonany w całości z kompozytów [9].

W 2004 r. odnotowano wzrost popularności materiałów kompozytowych w porównaniu z innymi tradycyjnie stosowanymi materiałami, takimi jak stal i stopy aluminium [10]. Wiodącym odbiorcą materiałów kompozytowych jest przemysł budowlany i infrastruktura

transportowa (50%) zaś przemysł lotniczy staje się najniższym konsumentem (1%) tych innowacyjnych materiałów. Wiodącymi konsumentami materiałów kompozytowych są Stany Zjednoczone i kolejno Europa i Japonia.

Niezaprzeczalny jest rosnący na całym świecie trend zużycia materiałów kompozytowych spowodowany wyższością tych materiałów nad innymi tradycyjnymi materiałami. Stąd tworzą się nowe kierunki projektowania inżynierskiego i działań badawczych w zakresie zaawansowanych materiałów kompozytowych [3].

Podjęte nowe badania są mają na celu wytworzenie materiałów o specyficznych dla danego zastosowania właściwościach jak i rozwiązania problemów związanych z procesem ich produkcji. Badania te obejmują m.in. nanokompozyty/wzmocnienia nanofazowe, wielofunkcyjne kompozyty/struktury z samoocena i zdolnością do samonaprawy, skrócenie cyklu projektowania w celu zbadania różnych koncepcji projektowych przy obniżonych kosztach, biokompozyty do implantów, innowacje technologiczne prowadzące do nowych i ulepszonych materiałów kompozytowych, zasoby materiałów kompozytowych i ograniczenia, zrównoważony rozwój zasobów kompozytowych, możliwość recyklingu i kwestie środowiskowe, rozwój kontroli nieniszczącej (obejmującej pomiar trwałości kompozytów, opracowywanie termoodpornych kompozytów, korozję, zużycie i odporność na uderzenia, generowanie odpowiedniego banku danych i informacji na temat różnych aspektów kompozytów [3].

2.2. Rodzaje materiałów kompozytowych

Materiały nie kompozytowe mają ograniczony zakres zastosowań często ze względu na niezadawalające właściwości mechaniczne. W związku z tym konieczne jest znalezienie materiałów, które (będąc połączeniem komponentów o różnych właściwościach) wykazują doskonałą charakterystykę.

Materiały z zachowaną odrębnością fizyczną komponentów nazywane są kompozytami i w skali makroskopowej są materiałami monolitycznymi. Składają się z osnowy zwanej matrycą lub lepiszczem oraz ze wzmocnienia. Osnowa jest to faza ciągła, w której zawieszony są składniki mające za zadanie wzmocnić matrycę. Wzmocnienie to wysokowytrzymały materiał zbrojeniowy mający za zadanie poprawę właściwości osnowy. Kompozyty wykazują lepsze właściwości niż poszczególne składniki kompozytu osobno, łącząc najlepsze cechy osnowy i rozproszonego w niej materiału wzmacniającego [12]. Jednakże składniki kompozytu zachowują swoją tożsamość co wynika z nierozpuszczania się w sobie oraz braku między nimi

reakcji chemicznej [11]. W zależności od tego w jaki sposób oddziałują ze sobą składniki wchodzące w skład kompozytu właściwość otrzymanego materiału może stanowić albo sumę właściwości składowych komponentów albo przewyższać tę wartość. Wynika to ze wzajemnego oddziaływania zastosowanych komponentów.

Cenną zaletą materiałów kompozytowych jest to, że podczas procesu projektowania można z dość dużą dozą prawdopodobieństwa przewidzieć właściwości jakimi będzie charakteryzował się nowo otrzymany materiał. Dzięki temu mamy możliwość zaprojektowania struktury materiału o właściwościach (np.: mechanicznych, elektrycznych, cieplnych, trybologicznych) wymaganych przez konkretne zastosowanie.

Ze względu na wszystkie wymienione wyżej zalety materiały kompozytowe znajdują coraz szersze zastosowanie w przemyśle. Mają one także pewne wady. Jedną z wad charakterystyczną dla kompozytów jest anizotropia ich właściwości mechanicznych. Oznacza to, że właściwości jakie wykazuje materiał zależne są od tego w jakim kierunku przyłożone jest obciążenie. Inną wadą, która często ogranicza ich stosowanie, jest wysoki koszt otrzymania w porównaniu do materiałów konwencjonalnych.

Osnowa kompozytu może być materiałem twardym lub plastycznym. To osnowa w głównej mierze odpowiada za właściwości termiczne i chemiczne otrzymanego kompozytu. Osnowa musi utrzymać wzmocnienie w odpowiednim, zaprojektowanym wcześniej układzie. Może to zostać osiągnięte poprzez rozkładanie i przenoszenie zewnętrznych naprężeń obciążających materiał tak, aby były one równomiernie rozłożone na poszczególne elementy składowe. Dodatkowo zapewnia ona ochronę wzmocnienia przed uszkodzeniem spowodowanym korozją lub zużyciem materiału. Aby uzyskać wszystkie te cechy materiał stanowiący osnowę musi silnie wiązać się ze wzmocnieniem. Dobry dobór osnowy warunkuje integralność składników kompozytu pod wpływem obciążenia. Osnowa kompozytu powinna charakteryzować się znacznie niższym modułem sprężystości w porównaniu do wzmocnienia. Dzięki temu zagwarantowana jest spójność materiału nawet, gdy część wzmocnień zostanie zniszczona pod wpływem obciążenia. Plastyczne odkształcenie osnowy połączone z przypadkowym rozmieszczeniem pęknięć wzmocnień zabezpiecza materiał przed zniszczeniem, które może spowodować pęknięcie wzmocnień w jednym przekroju. Osnowa ma za zadanie także przenosić obciążenie, którego uszkodzone włókna nie są w stanie przyjąć na pozostałe włókna. Dzięki temu możliwe jest używanie jako wzmocnień krótkich włókien tj. takich, które nie muszą przechodzić przez cały materiał.

Drugim składnikiem materiału kompozytowego jest wzmocnienie. Wzmocnienie w zależności od jego rodzaju może być dodawane do osnowy w ilościach od kilku procent aż

do 70%-80%. Wzmocnienie oddziałuje jedynie fizycznie z osnową [13]. Wzmocnienia kompozytów występują w trzech postaciach:

➤ wzmocnienie cząstkami;

Wzmocnienie to charakteryzuje się tym, że posiada jednakowe wymiary we wszystkich kierunkach. Dodatkowo tę grupę możemy podzielić ze względu na wymiary cząstek. Możliwe jest wzmocnienie osnowy cząstkami gruboziarnistymi lub cząstkami drobnoziarnistymi (dyspersyjnymi).

Przy użyciu cząstek gruboziarnistych oddziaływania jakie pojawiają się między osnową a modyfikatorem są rozpatrywane zgodnie z zasadami mechaniki.

Odmienne jest w przypadku cząstek dyspersyjnych, gdzie oddziaływania są na poziomie atomowym czy cząsteczkowym. Ponadto kompozyty modyfikowane cząstkami drobnoziarnistymi wykazują właściwości izotropowe. Oznacza to, że właściwości materiału są jednakowe niezależnie od tego w jakim kierunku działa naprężenie. Stopień wzmocnienia osnowy przez te cząstki zależy od kilku czynników. W kompozytach tego typu (wzmacnianych cząstkami drobnoziarnistymi) właściwości mechaniczne zależą od sił wiążących osnowę z cząstkami. Istotne jest także dobre rozproszenie cząstek w osnowie oraz ich rozmiar. Lepiej sprawdzają się mniejsze cząstki, których udział w stosunku do matrycy może osiągać nawet 90%. Podczas wzmacniania cząstkami drobnymi używa się ziarna o wymiarach 10-250 nm. W tego typu materiałach większość naprężeń przenosi osnowa, a wzmocnienie jedynie hamuje lub utrudnia dyslokację. Ponieważ małe cząstki blokują dyslokację powodują wzmocnienie materiału na zmiany temperatury w szerokich zakresach i z tego względu zwiększają wytrzymałość na rozciąganie, twardość i odporność na pełzanie [14].

➤ wzmocnienie włóknami;

W odróżnieniu do cząstek, włókna są w jednym wymiarze większe niż w pozostałych. Włókna mogą być różnej długości. Włókna nieciągłe to wzmocnienia o długości od kilku milimetrów do kilku centymetrów. W przypadku zastosowania takich włókien osnowa musi przenosić obciążenia na bardzo krótkich odcinkach, co z kolei powoduje, że właściwości otrzymanego kompozytu nie są zbliżone do właściwości jakimi charakteryzuje się wzmocnienie. Włókna takie mogą być zorientowane w osnowie lub rozmieszczone przypadkowo. W konstrukcjach, które są narażone na duże obciążenia zalecane jest stosowanie włókien o niewielkiej liczbie nieciągłości, czyli włókien ciągłych. W przypadku kompozytów modyfikowanych włóknami ciągłymi lub włóknami ciętymi które są zorientowane, właściwości takiego materiału są

anizotropowe. Oznacza to, że materiał jest w stanie przetrzymać większe obciążenie, jeśli jest ono przyłożone w kierunku wzdłuż włókien. W przeciwnym razie zdolność materiału do przenoszenia obciążeń jest mniejsza. Wytrzymałość mechaniczna i sztywność kompozytu modyfikowanego włóknami jest zależna od: orientacji włókien, rodzaju użytej osnowy, koncentracji włókien w materiale i ich ułożenia względem siebie [15]. Istotna jest również długość włókien. Dla zapewnienia odpowiednich właściwości konieczna jest odpowiednia minimalna długość stosowanych włókien. Wynosi ona średnio od 20 do 150 krotności średnicy włókna. Wytrzymałość wzrasta wraz ze wzrostem długości włókna. Materiały wzmocniane włóknami zazwyczaj są stosowane tam, gdzie konieczna jest zwiększona wytrzymałość statyczna i zmęczeniowa. Materiały te mogą również zachowywać wysokie właściwości mechaniczne w podwyższonej temperaturze [16].

- wzmocnienie warstwowe;
Składa się z materiałów homogenicznych i kompozytowych. Do warstwowych kompozytów zaliczamy głównie laminaty i bimetale. Laminaty stosuje się głównie w celu poprawy właściwości mechanicznych płaskich materiałów. Laminaty składają się z płyt ułożonych w taki sposób, aby ich kierunki maksymalnej wytrzymałości były skierowane prostopadle do siebie. Po osiągnięciu optymalnej grubości całość jest sklejana. Laminaty charakteryzują się dość wysoką wytrzymałością we wszystkich kierunkach.

W zależności od rodzaju wzmocnienia kompozytu można zatem podzielić na kilka w/w grup [17].

Kompozyty ze względu na ich właściwości użytkowe możemy podzielić na kompozyty konstrukcyjne i kompozyty o zaawansowanych właściwościach fizykochemicznych. Kompozyty charakteryzujące się korzystnymi właściwościami mechanicznymi znajdujące zastosowanie w budowie maszyn, pojazdów nazywane są kompozytami konstrukcyjnymi. Są to materiały o podwyższonym względnym module sprężystości i wytrzymałości względnej. Natomiast kompozyty o zaawansowanych właściwościach fizykochemicznych wykorzystywane są w aparaturze pomiarowej [12].

Kolejnym kryterium podziału jest pochodzenie kompozytu. Wyróżniamy tu kompozyty występujące naturalnie np. drewno oraz wytwarzane sztucznie [18].

Ostatnim kryterium, według którego możemy podzielić kompozyty jest rodzaj użytej osnowy. Wyróżniamy kompozyty o osnowie metalowej lub międzymetalicznej, kompozyty

o osnowie ceramicznej, kompozyty o osnowie polimerowej. Na rysunku 1 przedstawiono podział materiałów kompozytowych na podstawie różnych kryteriów.



Rysunek 1. Schemat podziału materiałów kompozytowych

2.2.1. Kompozyty o osnowie metalowej

W kompozytach o osnowie metalowej metal jest łączony z inną, często niemetaliczną fazą. Ta klasa materiałów, będąca przedmiotem wielu badań w latach 80. i 90. ubiegłego wieku, w ciągu ostatniej dekady znacznie zyskała na różnorodności [19].

Kompozyty na osnowie metalowej (ang. Metal Matrix Composites - MMC) są klasyfikowane jako materiały o wysokim stosunku wytrzymałości do masy i mają wiele zalet w porównaniu z materiałami monolitycznymi: m.in. wysoką wytrzymałość właściwą i moduł, termoodporność, niski współczynnik rozszerzalności cieplnej, zwiększoną wydajność elektryczną, odporność na zużycie i ścieranie. MMC są szeroko stosowane w przemyśle lotniczym, samochodowym, kolejowym, morskim, obronnym, kosmicznym, opakowaniowym, elektronicznym, sportowym, rekreacyjnym i infrastrukturalnym itp. [20-24]. Wolna od defektów mikrostruktura i jednorodny rozkład wzmocnienia są kluczowymi kwestiami w produkcji MMC. Twarde wzmocnienia ceramiczne w MMC zmniejszają wytrzymałość i plastyczność metalowej matrycy. Zmniejszona wytrzymałość i ciągliwość utrudniają zaś szerokie zastosowanie MMC. Dlatego pracuje się nad kompozytami z powierzchnią osnową metalową wytwarzanymi przez włączenie cząstek wzmacniających tylko do warstwy powierzchniowej. Tego typu materiały oferują dobre właściwości powierzchniowe,

zachowując jednocześnie wytrzymałość i ciągliwość osnowy metalowej w porównaniu z konwencjonalnymi MMC.

Kompozyty na osnowie metalowej wzmocnione nanocząstkami, zwane również nanokompozytami na osnowie metalowej, są w ostatnich latach badane na całym świecie ze względu na ich obiecujące właściwości odpowiednie dla wielu zastosowań funkcjonalnych i strukturalnych. Zmniejszony rozmiar fazy wzmacniającej do skali nano sprawia, że interakcja cząstek z dyslokacjami nabiera istotnego znaczenia, a po dodaniu do innych efektów wzmacniających typowych dla konwencjonalnych MMC, powoduje znaczną poprawę właściwości mechanicznych [25].

MMC zawierające dwa lub więcej materiałów wzmacniających, znane są jako hybrydowe kompozyty o osnowie metalowej. Odnotowano lepsze właściwości kompozytów hybrydowych w porównaniu do kompozytów binarnych [26, 27].

Wybór odpowiednich technik wytwarzania kompozytów o osnowie metalowej do zastosowań inżynierskich o wysokiej wydajności jest nadal wyzwaniem. Wielu badaczy zgłosiło znaczenie różnych metod przetwarzania, które nadają się do różnych zastosowań. Powszechne metody przetwarzania są podzielone na następujące kategorie:

- wytwarzanie w stanie ciekłym;
- wytwarzanie w stanie stałym;
- techniki wykorzystujące osadzanie;
- procesy in situ.

Dobór odpowiedniego procesu powinien być oparty o wiele czynników począwszy od rodzaju osnowy i wzmocnień, kończąc na właściwościach jakie powinien posiadać gotowy wyrób lub gdzie będzie stosowany [28].

Metody wytwarzania w stanie ciekłym to metody, w których metalowa osnowa jest w stanie stopionym. Ciekła osnowa jest następnie mieszana z materiałem wzmacniającym w celu utworzenia nowego materiału kompozytowego. Metody wytwarzania w stanie ciekłym są łatwe w produkcji co czyni je najbardziej popularnymi z metod wytwarzania MMC.

W stanie ciekłym wyróżnia się pięć metod wytwarzania kompozytów [29,30]:

- proces odlewania z mieszaniem;
To jedna z technik fazy ciekłej, odpowiednia do wytwarzania MMC, w której wzmocnienie z cząstek ceramicznych lub krótkich włókien jest mieszane ze stopionym metalem przy użyciu mieszania mechanicznego. Proces ten jest prostą i niedrogą metodą wytwarzania w fazie ciekłej. Materiał kompozytowy w stanie ciekłym po wymieszaniu jest odlewany w odpowiednim procesie odlewania.
- odlewanie z wyciskaniem;

Jest to proces wymuszonej infiltracji, w którym stopiony metal jest wtlaczany do fazy składającej się z rozproszonych w przestrzeni wzmocnień. Stopiony metal jest wtlaczany przez ruch tłoka do mniejszych form, które są umieszczone w dolnej części cylindra, w którym znajdują się materiały. Komponenty wytwarzane w tym procesie mają lepszą dokładność wymiarową, wyższą spawalność i wysoki stopień wykończenia powierzchni [30].

- proces odlewania odśrodkowego;
Jest on najczęściej wykorzystywany do produkcji cylindrów o cienkich ściankach. Za pomocą siły odśrodkowej rozprowadza się ciekły metal w formie. Stopiony metal porusza się odśrodkowo w kierunku ściany z powodu siły dośrodkowej, a następnie została się po schłodzeniu. Przepływ płynu jest istotnym parametrem, który należy dobrze zrozumieć, aby zminimalizować wady otrzymanych w ten sposób materiałów. Kilka prac badawczych wykazało, że wielkość cząstek i prędkość wirowania są czynnikami, które determinują charakterystykę jakościową tego procesu odlewania [31].

Wytwarzanie kompozytów z osnową metalową w stanie stałym to proces, w którym kompozyty z osnową metalową powstają poprzez wiązanie metalu osnowy i fazy rozproszonej w wyniku wzajemnej dyfuzji zachodzącej między nimi w stanie stałym w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem. Niska temperatura procesu wytwarzania w stanie stałym (w porównaniu do wytwarzania kompozytów z osnową metalową w stanie ciekłym) ogranicza niepożądane reakcje na granicy między osnową a fazą rozproszoną (wzmacniającą). Jedną z zalet produkcji w stanie stałym w porównaniu z produkcją ciekłych MMC jest to, że faza styku między matrycą a materiałem wzmacniającym może być chroniona przed niepożądanymi reakcjami.[32] Najpopularniejsze są dwie metody wytwarzania kompozytów metalowych tą techniką:

- metalurgia proszkami;
Jest to technika obróbki metali, w której przedmioty są wytwarzane z proszków metalicznych przy użyciu serii operacji. Proces otrzymywania materiału obejmuje przesiewanie i łączenie proszków (matrycy i wzmocnienia) w określonej proporcji, które następnie są ściskane do wymaganego kształtu i podgrzewane do temperatury nieco poniżej ich temperatury topnienia. Podwyższenie temperatury umożliwia wiązanie cząstek w stanie stałym. Metoda ta nadaje się do stosowania z różnymi wzmocnieniami, takimi jak ciągłe, nieciągłe, cząstki, płytki. Korzyści wynikające z tego procesu to: równomierna dyspersja cząstek materiału wzmacniającego,

poprawa właściwości mechanicznych otrzymanego kompozytu, możliwość regulacji ilości matrycy i wzmocnienia, dzięki czemu zawartość materiału wzmacniającego może przekraczać 50% masy całego kompozytu. Ponadto proces metalurgii proszków jest złożony i musi być prowadzony w szczelnej, próżniowej lub ochronnej atmosferze. Koszty maszyn i produkcji są wysokie, a struktura i rozmiar otrzymywanych tą metodą części są ograniczone [33].

- metoda spajania dyfuzyjnego;

Dyfuzja materiałów w stanie stałym z migracją atomów pomiędzy powierzchniami zachodzi pod wpływem ciśnienia i ogrzewania. Zwykle stosowana temperatura łączenia dyfuzyjnego wynosi od 0,5 do 0,8 temperatury topnienia wybranego materiału. Łączenie stopów metodą spajania dyfuzyjnego zapobiega powstawaniu pęknięć, zniekształceniom granic ziaren. Czas przetrzymywania powinien być utrzymywany na najniższym wymaganym poziomie, aby wytworzyć wiązanie chemiczne na całej powierzchni styku bez tworzenia zbyt grubej warstwy między dyfuzyjnej. Metoda ta jest skomplikowana, kosztowna i trudna do powszechnego stosowania [34].

Kompozyty o osnowie metalowej wytwarzane metodą in-situ to wielofazowe MMC, w których wzmocnienie jest syntetyzowane w matrycy poprzez chemiczną interakcję między matrycą a wzmocnieniem podczas wytwarzania kompozytu.

Istnieją dwa główne typy procesu in-situ: proces reaktywny i proces niereaktywny. Proces typu reaktywnego składa się z dwóch elementów, które reagują egzotermicznie, tworząc fazę wzmacniającą. Jednak w procesie typu niereaktywnego fazy monotektyczne i eutektyczne stopów tworzą wzmocnienie i matrycę podczas produkcji [35]. Różne metody, w tym jedynie mieszanie lub stopowanie mechaniczne, są stosowane do wstępnego przetwarzania wyjściowego materiału wzmacniającego i osnowy w materiał, który jest często określany jako materiał pierwotny przed obróbką laserową. W przypadku MMC wzmacnianych in-situ, pierwotne cząstki wzmacniające są w pełni zużywane i przekształcane w nową lub wtórną fazę (fazy) podczas obróbki laserowej, przy czym reakcja in-situ w znacznym stopniu zależy od zastosowanych parametrów procesu [36]. Synteza MMC in-situ pozwala na lepsze zwilżanie i kohezję materiałów wzmacniających z metaliczną matrycą, jednocześnie powodując drobny i równomierny rozkład faz wzmacniających. Powszechnie przyjmuje się, że MMC in-situ wykazują więcej zalet (stabilne termodynamicznie, równomiernie rozproszone cząstki wzmacniające, bez tendencji do reakcji międzyfazowej z matrycą objętościową) w porównaniu

do innych metod wytwarzania [37]. Jednak tworzenie się szkodliwych związków międzymetalicznych, które mogą mieć negatywny wpływ na właściwości MMC, oraz ograniczona kontrola nad reakcją in-situ stanowią główne wyzwanie w podejściu do wytwarzania MMC metodą in-situ. Należy zauważyć, że w zależności od charakteru materiału pierwotnego wzmocnienia (materiału ceramicznego), rozkładu wielkości cząstek proszku wzmacniającego i zastosowanych parametrów przetwarzania, niektóre cząstki wzmocnienia pozostają dodane, podczas gdy niektóre ulegają stopieniu lub częściowemu stopieniu [36].

W materiałach MMC aluminium, magnez i tytan są stosowane jako główne osnowy. Do pracy w temperaturze pokojowej najczęściej stosowane są kompozyty o osnowie magnezowej lub aluminiowej. Do pracy w wysokich temperaturach najczęściej używaną matrycą jest matryca tytanowa. Biorąc pod uwagę wzmocnienia używane wraz z osnową metaliczną możemy wyróżnić następujące rodzaje modyfikatorów: włókna węglowe, związki boru, tlenki, włókna wolframowe. Najczęściej używanymi substancjami są SiC, B₄C, TiC, Si₃N₄, AlN, Al₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂, TiB₂.

Poniżej omówione zostaną wyżej wyodrębnione trzy główne rodzaje kompozytów o osnowie metalicznej tj. kompozyty aluminiowe, magnezowe i tytanowe.

Kompozyty o osnowie z aluminium są najbardziej popularne w przemyśle lotniczym, samochodowym i obronnym ze względu na lepszy stosunek wytrzymałości do masy, dobre właściwości korozyjne i trybologiczne [38-40]. Aluminiowe kompozyty o osnowie metalowej stanowią około 69% wszystkich wytwarzanych kompozytów o osnowie metalowej (MMC) produkowanych rocznie i wykorzystywanych do celów przemysłowych [41]. Kompozyty MMC o osnowie aluminium są w ostatnim czasie preferowane w stosunku do innych często stosowanych stopów aluminium ze względu na ich dobrą zależność między wytrzymałością mechaniczną, a masą gotowego wyrobu [42]. W szczególności, w przypadku kompozytów aluminiowych, metaliczna matryca zapewnia plastyczność, odkształcalność, wytrzymałość, przewodność elektryczną i cieplną, podczas gdy wzmocnienia oferują wysoką twardość, moduł, wytrzymałość, niską rozszerzalność cieplną i trwałość w wysokich temperaturach. Żaden materiał monolityczny nie może się jeszcze równać z nimi pod względem kombinacji wyżej wymienionych właściwości [43]. Kompozyty o osnowie aluminium stały się materiałami wybieranymi do celów konstrukcyjnych i budowlanych, do produkcji komponentów takich jak tuleje cylindrowe, tuleje łopatek obrotowych, bębny hamulcowe, bloki cylindrów, części przekładni, korony tłoków, wały korbowe, hamulce tarczowe i wały napędowe [44 - 46]. Inne obszary zastosowania to instrumenty precyzyjne i optyczne, transport kolejowy [47], sprzęt sportowy, tłoki sprężarek klimatyzatorów [48], energetyka. Te obszary zastosowań wskazują

na fakt, że znaczna ilość komponentów, dla których opracowano te kompozyty, jest podatna na wysokie wskaźniki zużycia [49].

Rodzaj, charakter, kształt i rozmiar wzmocnień są krytycznymi czynnikami wpływającymi na zużycie kompozytów aluminiowych, dlatego konieczny jest ich staranny dobór [50]. Wzmocnienia powinny być stabilne w danej temperaturze roboczej i niereaktywne. Najczęściej stosowanymi wzmocnieniami są węgiel krzemu i tlenek glinu. Wzmocnienie węglikiem krzemu zwiększa wytrzymałość na rozciąganie, twardość, gęstość i odporność na zużycie aluminium i jego stopów [51]. Rozkład cząstek odgrywa bardzo istotną rolę we właściwościach kompozytów aluminium i jest poprawiany przez zastosowanie silnych sił ścinających podczas rozpraszania wzmocnienia w osnowie. Wzmocnienie tlenku glinu daje dobrą wytrzymałość na ściskanie i odporność na zużycie. Węgiel boru jest jednym z najtwardszych znanych związków chemicznych. Ma podwyższony moduł sprężystości i odporność na pękanie. Dodatek węgla boru do osnowy aluminiowej zwiększa jej twardość, ale nie poprawia znacząco odporności na zużycie [52]. Ponadto kompozyty aluminiowe modyfikowane związkami boru wykazują właściwości pochłaniania neutronów. Włókna są ważną klasą wzmocnień, ponieważ spełniają wymagania co do właściwości mechanicznych i wzmacniają matrycę, wpływając i poprawiając jej właściwości zgodnie z wymaganiami. Cyrkon jest zwykle stosowany jako wzmocnienie hybrydowe. Zwiększa on znacznie odporność na zużycie. W ostatnim czasie stosowanie wzmocnień z popiołów lotnych zostało zwiększone ze względu na ich niski koszt i dostępność jako odpadowy produkt uboczny w elektrowniach ciepłych. Dodatek tej substancji jako wzmocnienia kompozytu zwiększa efekt ekranowania elektromagnetycznego aluminiowych MMC [53].

Kompozyty na osnowie magnezu są materiałami przeznaczonymi do różnych zastosowań w przemyśle lotniczym i obronnym ze względu na ich niską gęstość, dobre właściwości mechaniczne i fizyczne. Kompozyty MMC wykonane z magnezu mogą stanowić atrakcyjną alternatywę dla kompozytów MMC wykonanych z aluminium. Jako najłżejszy metalowy materiał konstrukcyjny, kompozyty na osnowie magnezu wykazują wiele zalet w porównaniu z monolitycznym magnezem lub stopami magnezu. Zaletami tymi są między innymi wysoki moduł sprężystości, wysoka wytrzymałość, doskonała odporność na pełzanie i zużycie w podwyższonych temperaturach. Jednak modyfikacja osnowy z magnezu wpływa niekorzystnie na jej plastyczność, która zostaje zmniejszona. Ogranicza to niestety ich powszechne zastosowanie [54]. Najczęściej stosowanymi wzmocnieniami dla osnowy wykonanej z magnezu są węgiel krzemu, tlenek glinu oraz węgiel tytanu. Wzmocnienie węglikiem krzemu zwiększa ostateczną wytrzymałość na rozciąganie, granicę plastyczności,

twardość, ciągliwość i odporność na zużycie magnezu i jego stopów. Cząstki węgliku tytanu odgrywają istotną rolę w tłumieniu drgań kompozytów magnezu i jego stopów. Wzmocnienie tymi cząstkami prowadzi do znacznej poprawy granicy plastyczności, wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości, podczas gdy plastyczność jest w pewnym stopniu zmniejszona. Wzmocnienie tlenkiem glinu zapewnia dobrą odporność na pełzanie i ściskanie. Wzmocnienie odporności na pełzanie wynika ze skutecznego przenoszenia obciążenia między matrycą i wzmocnieniami z powodu występowania płynięcia plastycznego [55]. Zastosowanie wzmocnienia nanorurek węglowych (ang. Carbon nanotubes) CNT prowadzi do poprawy zwilżalności, siły wiązania i wytrzymałości na rozciąganie kompozytów z matrycą magnezową. Niemniej jednak dodanie CNT może spowodować osłabienie tekstury płaszczyzny podstawowej. Dodatek węgliku boru do matrycy magnezowej zwiększa siłę wiązania międzyfazowego, wytrzymałość na zginanie kompozytu hybrydowego, twardość i odporność na zużycie. Włókna są najważniejszą klasą wzmocnień, które wpływają na wytrzymałość kierunkową i stabilność kompozytów magnezu. Kompozyty na osnowie magnezu wzmocnione cząstkami stałymi mogą być wytwarzane wieloma różnymi metodami, takimi jak metalurgia proszków, odlewanie z mieszaniem, techniki osadzania natryskowego itp. [56].

Kompozyty na osnowie tytanu składają się z tytanowej matrycy zawierającej ciągle włókna wzmacniające. Rozwój tych materiałów rozpoczął się ponad 20 lat temu, kiedy głównym włóknem wzmacniającym był bor. Od tego czasu tytanowe MMC ewoluowały i zostały ulepszone dzięki dostępności włókien węgliku krzemu. Stopy tytanu wykazują dobre właściwości mechaniczne i biomedyczne, gdy są wzmocnione włóknami węglowymi, borowodorami, ceramiką i wieloma innymi materiałami w postaci ciągłych włókien lub nieciągłych cząstek i wiskerów [57]. Głównymi zaletami tych kompozytów są wytrzymałość i sztywność. W oparciu o korektę gęstości, kompozyty tytanowe wzmocnione włóknem ciągłym mają około dwukrotnie większą wytrzymałość i sztywność niż konwencjonalne stopy tytanu, mierzone równoległe do kierunku włókien. Zasadniczo czyni je to jednymi z najbardziej wydajnych strukturalnie materiałów inżynierskich. W praktyce często trudno jest w pełni wykorzystać jednokierunkowe możliwości kompozytów tytanowych w komponencie, ponieważ zwykle występują obciążenia pozaosiowe. Oprócz tych wszystkich korzystnych właściwości i zastosowań, tytanowe MMC nie mogą być szeroko stosowane ze względu na ich wysoki koszt i trudności w obróbce. Ponadto istnieje konieczność zastosowania skutecznego systemu chłodzenia podczas obróbki w celu zwiększenia skrawalności. Jak to często bywa, istnieje wiele innych aspektów udanego wprowadzenia materiału niż tylko jedna lub dwie właściwości materiału. Obejmuje to dodatkowe kwestie związane z powtarzalnością

i zmiennością właściwości, kosztem i dostępnością materiału oraz kosztem gotowych komponentów wykonanych z tego materiału. Istnieje również kwestia metod projektowania, gdy materiał znacznie różni się od tych, które może zastąpić. Ze względu na wzmocnienie włóknami, kompozyty o osnowie tytanowej są charakteryzują się anizotropią właściwości, co stwarza wyzwanie, aby zmaksymalizować korzyści płynące z właściwości wzdluznych, jednocześnie minimalizując kary związane z niższymi właściwościami poprzecznymi. Gdy taka sytuacja projektowa zostanie osiągnięta, kompozyty te mają wiele do zaoferowania [58].

2.2.2. Kompozyty o osnowie ceramicznej

Kompozyty o osnowie ceramicznej (ang. Ceramic Matrix Composites - CMC) to heterogeniczne materiały kompozytowe, których osnowę i wzmocnienie stanowi ceramika. Wzmocnienie ma najczęściej postać włókien. Zostały one stworzone w celu rozwiązania problemu kruchej ceramiki monolitycznej, a także utraty trwałości mechanicznej, pomimo wysokiej wytrzymałości i twardości [60] i w porównaniu z czystą ceramiką posiadają wiele niezaprzeczalnych zalet.

Ze względu na szereg zalet CMC zostały stworzone z myślą o specyficznych zastosowaniach (np.: w samolotach, elektrowniach jądrowych, transporcie lądowym, zakładach chemicznych i konstrukcjach kosmicznych). Cechy CMC zależne są od rodzaju materiału wzmacniającego [59] i warunkują zalety tych materiałów inżynierskich.

Zalety CMC obejmują m.in.:

- wysoką tolerancję na szok termiczny i pękanie;
- odporność na wysokie temperatury;
- doskonałą odporność na korozję i zużycie;
- nietolerancję na korozyjne chemikalia;
- wzmocnienie poprawia odporność na pękanie;
- w wysokich temperaturach wytrzymałość materiału pozostaje wysoka [63].

Do wytwarzania CMC stosowane są trzy grupy wzmocnień:

- a) o ciągłych, długich włóknach;
- b) nieciągłych, krótkich włóknach;

- z użyciem nie tlenkowych związków glinu, a także tlenkowych związków glinu;

wytwarzane są przy użyciu tradycyjnych procesów ceramicznych;

- z użyciem tlenków cyrkonu, węgla krzemu stosowanego ze względu na wysoki moduł sprężystości i wytrzymałość, borku tytanu, azotku glinu;

c) z użyciem wiskerów z krótkimi włóknami.

Włókna ciągłe lub długie mają wyższą niż pozostałe wytrzymałość, która utrzymuje obciążenie nawet w przypadku pęknięć matrycy ceramicznej i ogranicza dalszy rozwój tych pęknięć. Krótkie włókna i wiskery są stosowane w celu poprawy odporności na pękanie.

Ciągłe włókna w fazie rozproszonej są wytwarzane przy użyciu chemicznego osadzania z fazy gazowej z węglikiem krzemu w podłożu, które składa się z wolframu i włókien węglowych, zapewniając najbardziej efektywne wzmocnienie. Włókna te zapewniają lepsze połączenie na styku faz, co sprawia, że materiał jest bardziej trwały [61].

Włókna ogniotrwałe obejmują nanowłókna, długie włókna, krótkie włókna i wiskery. Włókna te mają strukturę polikrystaliczną podobną do tradycyjnej ceramiki. CMC są mniej podatne na defekty pęknięć w materiałach, ale gdy pęknięcie zacznie się rozwijać, awaria może być katastrofalna [62]. Materiały matrycowe z ultrawysokotemperaturową ceramiką nie tlenkową są dodawane do specjalnych zastosowań. Powszechnie stosowane nie tlenkowe CMC to węgiel/węgiel krzemu, węgiel/węgiel, a także węgiel krzemu. Nazwy te zwykle pochodzą od struktury włókien i rodzaju materiału matrycy.

Rodzaj wzmocnienia i jego postać oraz sposób wytwarzania tych kompozytów warunkujące grupę właściwości i zastosowanie końcowego materiału jest jednym z kryteriów podziału CMC.

Kompozyty węglowo-węglowe były szeroko badane i są wykorzystywane w różnych zastosowaniach, w tym w skrzydłach, przednim wlewie paliwa, a także w elementach hamulców, szczególnie w sektorach lotniczych. Ponadto kompozyty węgiel/węgiel są wrażliwe na utlenianie, a liczne powłoki, impregnaty, a także inhibitory zostały wypróbowane, aby zapobiec zgazowaniu węgla. Kompozyty na podstawie ceramiczno-włóknistej mogą być odpowiednimi materiałami do zastosowań strukturalnych ze względu na zmniejszoną kruchość. Ze względu na swoją trwałość, twardość, a także odporność na pełzanie, wiskery z węglika krzemu znacznie poprawiają właściwości mechaniczne. Z drugiej strony jednak włókna SiC mogą utleniać się pod wpływem wysokich temperatur. Kompozyty płytkowe, kompozyty cząsteczkowe i wiskery z węglika krzemu są przykładami kompozytów dyspersyjnych. Poprawa właściwości mechanicznych została w znacznym stopniu osiągnięta dzięki dyspersji osnowy ceramicznej. W kompozytach z osnową ceramiczną jako cząstki zastosowano mulit, hafn i tlenek cyrkonu. Oprócz zastosowań, w których wymagana jest odporność na szok termiczny, stwierdzono, że wzmocnienie wiskerami obniża szybkość deformacji w warunkach pełzania w wysokiej temperaturze, dzięki czemu materiały te spełniają kryteria kilku wymagających zastosowań [64]. Płytki prawdopodobnie będą stanowić alternatywę dla

wzmocnienia wiskerami. Płytki zazwyczaj mają rozmiar od 10 do 50 mikronów, a grubsze płytki będą funkcjonować jako znaczące defekty. Podstawowy proces leżący u podstaw właściwości mechanicznych CMC ma wbudowany mostek z włókien i działa zawsze, gdy matryca porusza się wraz z włóknami, podkreślając, że włókna, jak również matryca, mają słabe wiązanie. Podobnie jak w przypadku tradycyjnej ceramiki, silne wiązanie wymagałoby dużej zdolności rozciągania włókien w poprzek pęknięcia, powodując kruche uszkodzenie. Właściwości termiczne i elektryczne CMC są określane przez skład ich składników, które obejmują pory, włókna i matryce. CMC tlenkowe są dobrymi izolatorami elektrycznymi, jednak ze względu na ich wysoką przepuszczalność, ich izolacja termiczna pozostaje znacznie lepsza od ceramiki tlenkowej. Z wyjątkiem utleniania w temperaturach przekraczających 1000°C, istnieje niewiele danych dotyczących korozji CMC. Składniki, głównie matryca i włókna, determinują te właściwości. Ogólnie rzecz biorąc, materiały ceramiczne są odporne na korozję. Testy korozyjne wymagają szerokiego zakresu procedur produkcyjnych z wykorzystaniem mieszanin, różnych dodatków spiekalniczych, porowatości, a także faz szklanych. CMC to substancje, które mają znaczną ilość chemicznego i strukturalnego składnika odrębnego, który jest mniejszy niż 5%, są rozproszone wewnątrz ciągłej matrycy i mają unikalne właściwości końcowe. Można również podkreślić ich odporność na uszkodzenia, a także doskonałe właściwości mechaniczne w szerokim zakresie temperatur [65]. Matryca w CMC jest zwykle ceramiką techniczną wykonaną dość wyrafinowanymi metodami przy użyciu surowców o rozmiarach cząstek w skali nano lub mikro. Ceramika ma niską gęstość, ogniotrwałość, odporność chemiczną i dużą twardość, a także generuje hybrydowe połączenia chemiczne między formami kowalencyjnymi i jonowymi. Pomimo znacznego postępu w tych cechach w ciągu ostatnich dwóch dekad, monolityczne materiały ceramiczne pozostają ograniczone przez ich niską wytrzymałość na rozciąganie, szok mechaniczny i odporność na naprężenia termiczne [66].

Etap pierwszy produkcji kompozytu ceramicznego obejmuje układanie i mocowanie włókien, przy użyciu metod identycznych jak w przypadku tworzyw sztucznych wzmocnionych włóknami. Metody te obejmują wiązanie węzłów, układanie tkanin, oplatanie, a także nawijanie włókien. W ten sposób wytworzona zostaje pre-forma z włókien. Trzy podstawowe techniki wytwarzania CMC to infiltracja fazy ciekłej, infiltracja i piroliza polimerów oraz spiekanie na gorąco. Najpopularniejszą techniką jest infiltracja polimeru i piroliza. Matryca ceramiczna zostaje utworzona przez infiltrację płynu do wzmocnienia włókien.

Piroliza to rozkład termiczny materiału organicznego zawierającego węgiel. Rozkład ten zachodzi w wysokich temperaturach w środowisku obojętnym i zwykle bez dostępu tlenu. Piroliza jest procesem rozkładu substancji na ceramikę w środowisku azotu, argonu lub amoniaku, w zależności od rodzaju zastosowanej matrycy ceramicznej. Piroliza wytwarza różne związki, które są najbardziej lotne. Przykładami tych produktów są wodór, tlenek węgla, dwutlenek węgla, para wodna, metylen.

Polimer o niskiej lepkości zostaje infiltrowany do materiałów tkaninowych, takich jak taśma i tkanina. Następnie infiltrowany materiał wzmacniający jest podgrzewany w sterylnym, pozbawionym tlenu środowisku. Po podgrzaniu polimer termicznie rozpada się tworząc materiał ceramiczny. Powstała w ten sposób CMC jest ceramiką pochodzącą z polimeru. Powyższy proces nosi nazwę infiltracji ciekłego polimeru.

Polimerem infiltrującym w procesie infiltracji polimeru i piroliz są polimery pre-ceramiczne, popularnie nazywane prekursorami polimerów. Węgiel lub węglík krzemu jest najczęstszym materiałem matrycy wykorzystywanym w tym procesie. Proces ten składa się z co najmniej sześciu etapów: pierwszym etapem procesu jest produkcja prepreg, w której wzmacniające włókna ceramiczne zostały pokryte żywicą. Żywica jest wysuszona, ale raczej częściowo utwardzona. Zazwyczaj do włókien dodawana jest substancja, która zmniejsza interakcję międzyfazową między matrycą a włóknami, w celu zwiększenia wyciągania włókien, a także wytrzymałości na pęknięcie. Włókna mogą być nieciągłe, ciągłe lub splecione ze sobą w celu utworzenia tkaniny. Układanie odnosi się do nakładania warstw prepregu w etapie 2. Konieczne jest nałożenie wielu warstw, a właściwości końcowego CMC są kontrolowane przez kolejność, w jakiej umieszczono warstwy o różnych orientacjach. W trzecim etapie prepreg zostaje uformowany w odpowiedni kształt, który będzie przypominał ostateczny komponent. Pory wewnątrz uformowanego prepregu zostały wypełnione pre-ceramicznym polimerem o niskiej lepkości podczas czwartego etapu infiltracji polimeru. Polimer jest wprowadzany do porów przez siły kapilarne, co można zwykle osiągnąć przy normalnym ciśnieniu. Aby osiągnąć dobry rozkład pirolityczny, w piątym etapie potrzebne będą temperatury w zakresie od 800°C do 1300°C. Atmosfera procesu to azot lub amoniak, gdy azotek jest używany jako materiał matrycy, w przeciwnym razie wykorzystywany jest argon. Etapy 4 i 5 zostają powtórzone około 4-10 razy w etapie 6, w oparciu o porowatość matrycy ceramicznej po wstępnej pirolizie. Metoda infiltracji i pirolizy jest najczęściej stosowana w przypadku matryc węglowych i węglíka krzemu.

Metody infiltracji są często stosowane do wytwarzania wzmocnionych kompozytów z osnową ceramiczną przy użyciu włókien ciągłych, podczas których matryca ceramiczna

została utworzona przy użyciu płynu infiltrującego strukturę włókien [67]. Metody chemiczne stosowane przez wielu badaczy do produkcji ceramiki i ich kompozytów tworzą kształt zbliżony do siatki przy użyciu krótkiego czasu przetwarzania, a także niskiej temperatury, jednak kompozyt wytworzony w procesie wiązania reakcyjnego jest znacznie bardziej porowaty, co powoduje degradację właściwości mechanicznych. W procesie suszenia techniką zol-żel kluczową kwestią jest powstawanie pęknięć w fazie matrycy. Niewielka produkcja i znaczna objętość skurczu występują w procesie zol-żel, a także w przetwarzaniu polimerów, co wymaga wielu procesów w celu osiągnięcia zagęszczenia [68].

2.2.3. Kompozyty o osnowie polimerowej

Kompozyty z osnową polimerową (ang. Polymer Matrix Composites - PMC) są w stanie łączyć ze sobą dobrą sztywność i twardość charakterystyczną dla kompozytów ceramicznych z odpornością na obciążenia dynamiczne metali. W osnowie polimerowej umieszczone są wzmocnienia najczęściej z włókna szklanego, rzadziej z węglowego, cząstek ceramicznych lub metali.

Kompozyty z osnową polimerową są materiałami zbudowanymi co najmniej z dwóch składników różniących się od siebie właściwościami fizykochemicznymi.

W kompozycie występują wyraźne rozgraniczenia faz a w niektórych przypadkach możliwe jest wytworzenie się wiązań chemicznych między reaktywnymi grupami zbrojenia i osnowy. Umożliwia to wytworzenie się odmiennej struktury na powierzchni rozdziału [12]. Charakter oddziaływań na granicy osnowa – modyfikator ma decydujący wpływ na właściwości otrzymanego materiału. Innymi decydującymi parametrami wpływającymi na końcowe właściwości kompozytu są oczywiście udział i właściwości komponentów oraz zorientowanie wzmocnienia. Wytrzymałość kompozytu początkowo rośnie wraz ze wzrostem ilości użytego wzmocnienia, aż do osiągnięcia maksimum, które jest różne w zależności rodzaju użytego wzmocnienia. Po przekroczeniu tego progu właściwości ulegają pogorszeniu. Ten spadek wytrzymałości spowodowany jest niedoskonałą zwilżalnością wzmocnienia przez użyty polimer osnowy przy jego wysokim udziale objętościowym. Kompozyty o osnowie polimerowej z powodu dużej ilości czynników strukturalnych wykazują znaczny rozrzut właściwości mechanicznych. W odróżnieniu od kompozytów metalowych, kompozyty polimerowe znajdują zastosowanie głównie w temperaturze pokojowej. Wzrost temperatury o kilka stopni powoduje wyraźne zmniejszenie wytrzymałości i sprężystości kompozytu.

Podwyższona temperatura przyspiesza także procesy starzeniowe zarówno osnowy jak i wzmocnienia [14].

Sama matryca polimerowa pozbawiona wzmocnienia np.: z tworzyw termoplastycznych charakteryzuje się niezadowalającymi właściwościami mechanicznymi. Wzbogacenie takiej konstrukcji w zbrojenie (w postaci włókien lub cząstek ceramicznych) w znaczący sposób zwiększa ich właściwości wytrzymałościowe oraz odporność na ścieranie. Obniżeniu ulega w tym przypadku przewodność elektryczna. Zwiększeniu ulega również termoodporność (np. palność matrycy) co ma z kolei duży wpływ na bezpieczeństwo w późniejszym stosowaniu otrzymanego materiału. Napełnienie wzmocnieniem w przypadku tego typu matryc może osiągać nawet 35%.

Matrycę może stanowić wiele rodzajów polimerów różniących się budową chemiczną, właściwościami fizycznymi czy odpornością na wysokie temperatury. Powszechnie stosowanymi w kompozytach polimerami są polimery termoplastyczne, które mięknią pod wpływem temperatury i twardnieją przy ochładzaniu. Polimery te mogą być wielokrotnie przetapiać i formować bez osłabienia ich właściwości. Najczęściej używanymi do wytwarzania kompozytów polimerami termoplastycznymi są: poliamid, poliwęglan, polipropylen, poliestry termoplastyczne.

Kompozyty polimerowe w osnowie polimerów termoutwardzalnych są głównie zbrojone długimi włóknami, płatami lub arkuszami. Jako osnowę tego typu materiałów używa się między innymi żywic epoksydowych lub poliestrowych [17].

Kompozyty kauczukowe to materiały, w których matrycę stanowią elastomery, czyli kauczuki naturalne lub syntetyczne. Najczęściej stosuje się kauczuk naturalny (NR) oraz kauczuki syntetyczne, takie jak SBR, BR, NBR, EPDM, CR czy kauczuki silikonowe. Dobór rodzaju matrycy zależy od wymaganej elastyczności, odporności chemicznej, temperatury pracy oraz trwałości zmęczeniowej. Właściwości mechaniczne kompozytów kauczukowych są dodatkowo kształtowane przez zastosowanie napełniaczy i wzmocnień, takich jak sadza techniczna, krzemionka lub włókna.



Rysunek 2. Podział kompozytów o osnowie polimerowej

2.3. Kompozyty polimerowe

2.3.1. Rodzaje stosowanych osnów polimerowych

Dwa główne rodzaje polimerów stosowanych jako materiały matrycowe to przeważnie polimery termoutwardzalne i termoplasty.

Poniżej przedstawiono najczęściej stosowane grupy polimerów i kierunki ich zastosowań:

- a) polimery termoutwardzalne:
 - poliestry i estry winylowe, stosowane w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym, morskim i chemicznym;
 - fenoplasty: stosowane w masowych mieszankach do formowania;
- b) polimery termoplastyczne:
 - poliamidy (takie jak poliamid 6, poliamid 6.6), termoplastyczne poliestry takie jak politereftalan etylenu (PET), politereftalan butylenu (PBT) stosowane z nieciągłymi włóknami w wyrobach formowanych wtryskowo;
 - poliamidoimid (PAI), polieteroeteroketon (PEEK), polisulfon (PSU), polisiarczek fenylenu (PPS) i polieteroimid (PEI) odpowiednie do zastosowań w umiarkowanie wysokich temperaturach z włóknami ciągłymi.

Polimery termoutwardzalne

Polimery termoutwardzalne znane jako tworzywa termoutwardzalne są trwale twarde i nie mięknią po podgrzaniu. Składają się z usieciowanego polimeru, w których wiązanie kowalencyjne jest odporne na ruch w wysokich temperaturach.

Spośród dostępnych matryc, polimery termoutwardzalne odgrywają kluczową rolę w rozwoju zaawansowanych materiałów. Przez ostatnie 20 lat w rozwoju kompozytów, żywice poliestrowe, epoksydowe i winyloestrowe są wykorzystywane do syntezy kompozytów do różnych zastosowań inżynierskich. Te żywice termoutwardzalne są szeroko stosowane ze względu na ich trójwymiarową usieciowaną strukturę, która zapewnia unikalne cechy, takie jak odporność na wysoką temperaturę i działanie rozpuszczalników [69].

Zaletami polimerów termoutwardzalnych, które czynią je tak atrakcyjnymi w zastosowaniach przy produkcji zaawansowanych materiałów inżynierskich są:

- konkurencyjna cena w porównaniu do innych tworzyw sztucznych;
- zapewnienie dużej elastyczności podczas projektowania układów kompozytów;
- dobra odporność na wysokie temperatury;
- wysoka stabilność wymiarowa.

Wadami tworzyw termoutwardzalnych są utrudniony/e:

- recykling;
- przetwarzanie (muszą być otrzymywane z użyciem form);
- wykończenie powierzchni.

W dalszej części opracowania przedstawione zostaną najczęściej wytwarzane grupy kompozytów opartych na wyżej przedstawionej klasyfikacji matryc polimerowych.

Żywice poliestrowe

Żywice poliestrowe są powszechnie stosowanymi polimerami do produkcji kompozytów. W ich łańcuchach polimerowych znajdują się wiązania estrowe przez co łańcuchy te są bardziej polarne i sztywniejsze w porównaniu do innych polimerów winylowych. Kolejną charakterystyczną cechą poliestrów jest to, że w zależności od struktury chemicznej mogą one posiadać właściwości tworzywa termoplastycznego. Poliestry charakteryzują się niską absorpcją wilgoci, niską wagą, elastycznością, długą żywotnością, dobrą wytrzymałością itp. Ponadto są hydrofobowe i odporne na oleje mineralne, kwasy organiczne. Estry mają również wysoką odporność termiczną.

W ostatnich latach dwoma głównymi nurtami w badaniach nad kompozytami polimerowymi o osnowie z żywicy poliestrowych są: użycie naturalnych włókien poddanych

powierzchniowej modyfikacji oraz użycie różnego rodzaju nanocząstek. Poniżej w tabeli przedstawiono krótki przegląd literaturowy prac badawczych prowadzonych z użyciem żywic poliestrowych.

Tabela 1. Badania nad kompozytami poliestrowymi

Szef zespołu badawczego	Matryca polimerowa	Użyte wzmocnienia	Badane właściwości	Poprawa badanych właściwości
N.H. Sari [70]	żywica poliestrowa nienasycona	włókna naturalne - włókna z łusek kukurydzy	właściwości mechaniczne, termofizyczne, morfologiczne	poprawa udarności dla próbki modyfikowanej 30% obj. włókien, poprawa odporności termicznej dla kompozytu zawierającego 40% obj. włókien, wykazanie dobrego wiązania międzyfazowego za pomocą SEM
S. Kumar [71]	żywica poliestrowa nienasycona	włókna naturalne - włókna z agawy himalajskiej o rozmiarach 3, 5 i 7 mm	właściwości mechaniczne i odporność na zużycie	poprawiona wytrzymałość na rozciąganie i zginanie dla kompozytów modyfikowanych włóknom 7 mm, następuje wydłużenie czasu w jakim kompozyt ulega zużyciu
S. Sangthong [72]	żywica poliestrowa nienasycona	włókna sizalowe modyfikowane polimetakrylanem metylu i niemodyfikowane o różnych długościach	właściwości mechaniczne	poprawa wytrzymałości na rozciąganie i zginanie dla kompozycji zawierających do 30% obj. włókien, udarność i twardość rosną wraz z ilością i długością włókien oraz są wyższe w przypadku włókien modyfikowanych, absorbpcja wilgoci zmniejszona o 50%
P.N. Khanam [73]	żywica poliestrowa nienasycona	włókna sizalowe modyfikowane NaOH	właściwości mechaniczne	wytrzymałość na rozciąganie i zginanie rośnie wraz ze stopniem modyfikacji sizalu modyfikacja poprawia oddziaływania między matrycą, a włóknami

Tabela 1 (c.d.). Badania nad kompozytami poliestrowymi

M. Shibata [74]	biodegradowalny poliestr	włókna rabaki modyfikowane bezwodnikiem masłowym i nieobrabiane	właściwości mechaniczne	kompozyt zawierający modyfikowane włókna posiada największą wytrzymałość na zginanie (41 MPa) przy zawartości 20%, włókna modyfikowane charakteryzują się lepszą adhezją międzyfazową
C. Yanen [75]	nienasycona żywica poliestrowa	nanocząstki: krzemionka dymiona, węgiel krzemu, nanopłytki grafenu	właściwości mechaniczne i termofizyczne	nastąpił wzrost współczynnika przewodności cieplnej o 64% dla kompozytu modyfikowanego nanografenem, twardość Shore'a wzrosła dla wszystkich kompozytów, największą poprawę stabilności termicznej odnotowano dla kompozytów zawierających krzemionkę
G. S. Maradini [76]	nienasycona żywica poliestrowa	nanokryształy celulozy	właściwości mechaniczne termofizyczne i morfologiczne	poprawa wytrzymałości na zginanie, plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie przy użyciu 2% modyfikatora, poprawa odporności termicznej o ok. 20°C
N. Divakaran [77]	nienasycona żywica poliestrowa	tlenek grafenu	właściwości mechaniczne	wzrost wytrzymałości na rozciąganie o 75% dla 0,08% modyfikatora, wzrost temperatury ubytku 10% masy o 70°C, wzrost przewodności elektrycznej
H.A. Sallal [78]	nienasycona żywica poliestrowa	tlenek glinu tlenek wapnia	właściwości mechaniczne	właściwości rozciągające poprawiły się o (24 i 14,9%), a odporność na zginanie o (23,5 i 16,8%), a twardość o (25 i 22%) po dodaniu cząstek

Dzięki dobrym właściwościom kompozyty o osnowie poliestrowej znalazły szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu:

- **przemysł morski:** zastosowanie ze względu na wysoką odporność na korozję i stosunek wytrzymałości do masy np.: do budowy łodzi, kadłubów statków i innych konstrukcji morskich;

- **przemysł motoryzacyjny i lotniczy:** zastosowanie ze względu na wysoką wytrzymałość i lekkość materiałów np.: do produkcji części o szczególnych wymogach tj. paneli nadwozia, elementów wnętrza i części konstrukcyjnych;
- **budownictwo i infrastruktura:** zastosowanie ze względu na trwałość i odporność na korozję np.: do budowy mostów, rur, zbiorników i innej infrastruktury;
- **sprzęt sportowy:** zastosowanie ze względu na wysoką wytrzymałość i lekkość np.: do kijów golfowych, rakiet tenisowych, rowerów [79].

Żywice epoksydowe

Żywice epoksydowe są żywicami termoutwardzalnymi stosowanymi do produkcji zaawansowanych kompozytów, a włókna węglowe i szklane, którymi bardzo często ta żywica jest modyfikowana, wpływają na poszerzenie kierunków zastosowań np.: w sektorze lotniczym i motoryzacyjnym.

Żywica epoksydowa jest bardzo znanym rodzajem żywicy stosowanej w różnych zastosowaniach przemysłowych od 1946 roku. Podobnie jak poliestr, żywica epoksydowa posiada grupę aromatyczną, która sprawia, że jest bardziej wytrzymała, co skutkuje lepszą wydajnością materiałów otrzymanych przy użyciu tego surowca. Sprawia to również, że epoksydy są bardziej podatne na obróbkę. Powszechnie stosowane epoksydy mają małą masę cząsteczkową, a oligomery wytwarzane są przy użyciu reakcji polimeryzacji stopniowej lub polimeryzacji kondensacyjnej, podczas której łączy się epichlorohydrynę i bisfenol-A. Oprócz tego do utwardzania żywicy epoksydowej się aminy i bezwodniki.

Zaletami wpływającymi na konkurencyjność żywicy epoksydowej w porównaniu do poliestru i estru winylowego są:

- lepsze właściwości wiążące, co zapewnia im wysoką wytrzymałość właściwą;
- bardzo wysoka odporność na wilgoć;
- wysoka trwałość (ich waga nie zmienia się przez cały okres użytkowania);
- dobra odporność elektryczna, termiczna i odporność na korozję;
- mały współczynnik skurczu podczas procesu utwardzania.

Żywice epoksydowe są szeroko stosowane w różnych zastosowaniach inżynierskich, takich jak powłoki, laminaty, panele, oprzyrządowanie, formowanie, budownictwo, lotnictwo i motoryzacja.

Wady żywic epoksydowych obejmują:

- wysoki koszt;
- wysoką lepkość;
- kruchość.

Żywice epoksydowe zostaną szerzej omówione w kolejnym rozdziale poświęconym w całości kompozytom polimerowym na osnowie żywic epoksydowych.

Żywice fenolowe

Żywice fenolowe to pierwsze syntetyczne żywice polimerowe powstałe w wyniku reakcji fenolu z formaldehydem. Ten rodzaj żywic jest stosowany zwłaszcza wtedy, gdy wymagana jest odporność na ogień i wysoką temperaturę. Są one również wykorzystywane jako spoiwo w produkcji różnych artykułów gospodarstwa domowego, a wzmocnione włóknami naturalnymi stosowane są w różnych zastosowaniach konstrukcyjnych. Co ciekawe, żywice fenolowe mają indywidualne zalety w porównaniu z innymi konwencjonalnymi termoplastami lub polimerami termoutwardzalnymi, w tym:

- wyjątkowe właściwości adhezyjne;
- wysoką sztywność;
- doskonałą stabilność wymiarowa w wysokich temperaturach;
- doskonałe właściwości termiczne;
- doskonałą wytrzymałość mechaniczną i wysoką trwałość;
- doskonałą odporność na płomienie;
- właściwości termoizolacyjne;
- skuteczność w tworzeniu połączeń klejowych;
- stabilność chemiczną. [80]

Żywice fenolowe są stosowane do wytwarzania różnego rodzaju materiałów ze względu na ich niski koszt wytwarzania i dobre właściwości. Nie mogą one jednak zastąpić epoksydów i poliimidów, które zapewniają bardzo dobrą wydajność w zaawansowanych obszarach inżynierii. Warunki utwardzania żywicy fenolowej (temperatura i czas) warunkują strukturę tych polimerów a tym samym rzutują na jej właściwości użytkowe. Właściwości te można zmieniać poprzez wprowadzenie dodatków do tego związku wielkocząsteczkowego. Niezwykle ważna modyfikacja żywicy fenolowej pozwala bowiem wyeliminować jej kruchość, poprawia wytrzymałość, zużycie, kompatybilność z włóknami naturalnymi i pozwala rozszerzyć zakres jej zastosowania.

Poniższa tabela przedstawia krótki przegląd literaturowy dotyczący kompozytów o osnowie żywic fenolowych. Przedstawiono prace, w których użyty jest cały przekrój stosowanych modyfikatorów, czyli włókna naturalne lub syntetyczne, cząstki i nanocząstki, montmorylonity itp.

Tabela 2. Badania nad kompozytami fenolowymi

Szef zespołu badawczego	Matryca polimerowa	Użyte wzmocnienia	Badane właściwości	Poprawa badanych właściwości
S.K. Rajamanickam [81]	żywica fenolowa	włókno naturalne - włókno bananowe modyfikowane NaOH	właścności mechaniczne	kompozyt modyfikowany włóknami obrabianymi 5% NaOH charakteryzuje się największą poprawą wytrzymałości na rozciąganie zginanie i udarności
S. Sulaiman [82]	żywica fenolowa	włókno węglowe	właścności mechaniczne	największą poprawę wytrzymałości na zginanie i rozciąganie oraz twardości odnotowano dla kompozytu zawierającego 15% wzmocnienia.
D.C. Wang [83]	żywica fenolowa	montmorylonit modyfikowany borem	właścności termiczne	odporność termiczna została poprawiona w porównaniu do czystej żywicy i żywicy zawierającej niemodyfikowany MMT
N.A. Ramlee [84]	żywica biofenolowa	włókna naturalne - włókna bagassy	właścności mechaniczne	badanie to wykazało, że silanowy środek sprzęgający 2%v/v zapewnia lepszą poprawę właściwości mechanicznych w porównaniu z obróbką nadtlaniem wodoru 4%v/v, kompozyty hybrydowe poddane obróbce silanem wykazały najwyższą wytrzymałość na zginanie i ściskanie, odpowiednio 16,82 MPa i 6,53 MPa.
Y.He [85]	żywica fenolowa	tlenek cyrkonu	właścności mechaniczne	wyniki testów zginania i udarności wykazały, że wytrzymałość na zginanie, moduł zginania i udarność maksymalnie wzrosły odpowiednio o 73,6%, 52,3% i 115,3%, testy tarcia i zużycia wykazały, że współczynnik tarcia i szybkość zużycia zmniejszyły się odpowiednio o 27,7% i 64,8%
M.S. Santhosh [86]	żywica fenolowa	włókno szklane, polifosforan amonowy	odporność na ogień, właściwości termiczne	zaobserwowano stopniowy wzrost odporności na płomień pomiędzy poszczególnymi proporcjami modyfikatora

Żywice fenolowe nie mogą zastąpić epoksydów i poliimidów, które zapewniają bardzo dobrą wydajność w zaawansowanych obszarach inżynierii. Jednak kompozyty na bazie fenolu nadal znajdują ogromny rynek w zastosowaniach termo-strukturalnych w przemyśle lotniczym i kosmonautyce ze względu na dobrą odporność na ciepło i płomień, doskonałe właściwości ablacyjne i konkurencyjną cenę ich wytwarzania. Z uwagi na liczne zalety ogromna ilość żywic fenolowych jest stosowana w powłokach, klejach, kompozytowych materiałach drzewnych, laminatach przemysłowych, impregnacji papieru i wzmacnianiu włóknami w celu wytworzenia wysokowydajnych produktów kompozytowych.

Przyszłe prace będą dotyczyły produkcji innowacyjnych żywic fenolowych i biofenolowych oraz ich właściwości, a zielone materiały kompozytowe z biodegradowalną żywicą fenolową o korzystnych właściwościach fizycznych, mechanicznych i termicznych zwiększą zakres zainteresowania zarówno w zastosowaniach strukturalnych, jak i niestrukturalnych.

Polimery termoplastyczne

Polimery termoplastyczne składają się z długiego usieciowanego łańcucha. Są one również nazywane termozmiękczanymi tworzywami sztucznymi. Struktura termoplastyczna jest sztywna i wykorzystuje się zachowanie termoplastów podczas ogrzewania co umożliwi uzyskanie z nich różnych kształtów podczas procesu formowania i prasowania. Po podgrzaniu i sprasowaniu nadane kształty są trwale zachowane. Doskonałą cechą polimerów termoplastycznych jest to, że mogą zmieniać swój kształt poprzez ponowne formowanie.

Tworzywa termoplastyczne są na ogół bardzo wytrzymałe, elastyczne i odporne na kurczenie się w zależności od rodzaju użytego tworzywa. Są to wszechstronne materiały stosowane od plastikowych toreb na zakupy po części o zwiększonej wytrzymałości i mechanicznej precyzji.

Tworzywa termoplastyczne mogą być wytwarzane za pomocą formowania wtryskowego, termoformowania, formowania wytłaczanego i formowania próżniowego. Granulowany materiał, zwykle kuliste granulki o średnicy około 3 mm, jest podawany do formy. Następnie granulki te są podgrzewane do ich temperatury topnienia. Ponieważ tworzywa termoplastyczne są wysoce wydajnymi izolatorami termicznymi, ich chłodzenie podczas procesu utwardzania trwa dłużej niż w przypadku innych tworzyw sztucznych. Szybkie chłodzenie następuje zwykle poprzez spryskanie zimną wodą lub zanurzenie w kąpielii wodnej w celu osiągnięcia wysokiej wydajności produkcji. Zimne powietrze wdmuchiwane jest na powierzchnię w celu jej schłodzenia i powszechnie używane w przypadku wytwarzania

termoplastycznych folii z tworzyw sztucznych. Tworzywo sztuczne kurczy się podczas procesu chłodzenia i w zależności od materiału skurcz waha się od 0,6% do 4%. Szybkość chłodzenia i skurcz mają charakterystyczny wpływ na krystalizację struktury wewnętrznej, a więc i na końcowe właściwości materiału. Dlatego zawsze określana jest szybkość chłodzenia dla każdego z tworzyw termoplastycznych. Podobnie jak w przypadku tworzyw termoutwardzalnych, istnieje wiele rodzajów tworzyw termoplastycznych.

Jak każdy materiał inżynierski mają one zarówno zalety jak wady determinujące kierunki ich zastosowań.

Wśród ich zalet należy wymienić:

- łatwy recykling, z możliwością ponownego formowania i kształtowania detali z recyklatu;
- elastyczność;
- odporność na uderzenia, odporność na działanie środków chemicznych;
- odporność na korozję;
- właściwości smarne;
- dobre parametry izolacyjne;
- odporność na działanie warunków atmosferycznych.

Do wad tworzyw termoplastycznych należą:

- brak stabilności wymiarowej w podwyższonych temperaturach;
- podatność na pękanie i pełzanie pod wpływem dużych naprężeń;
- niską odporność termiczną;
- wymóg zastosowania wysokiej temperatury podczas procesu przetwórstwa.

Pośród tworzyw termoplastycznych dużym zainteresowaniem w kontekście produkcji materiałów kompozytowych cieszą się nylony. Są one szczególnie ważną częścią rodziny polimerów termoplastycznych i mają różne podtypy, takie jak nylon 6, nylon 66, nylon 11, nylon 1010. Nylony są również znane jako poliamidy ze względu na ich powtarzające się jednostki połączone wiązaniami amidowymi. Nylony są wytrzymałe, charakteryzują się wysoką wytrzymałością na rozciąganie, a także elastycznością i połyskiem. Są odporne na marszczenie, wysoce odporne na ścieranie i chemikalia (takie jak kwasy i zasady). Niektóre nylony mogą wchłaniać do 2,4% wody, co z kolei obniża ich wytrzymałość na rozciąganie.

Istnieją różne techniki wytwarzania opracowane przez naukowców w celu wytworzenia kompozytów nylonowych. Dyspersja mikro-/nanocząstek w matrycy nylonowej jest ważnym krokiem w syntezie kompozytów nylonowych. Dobrze zdyspergowany napelniaz zapewnia dobrą powierzchnię, która wpływa na właściwości matryc nylonowych. Ogólnie rzecz biorąc,

dwie metody są szeroko stosowane do celów mieszania i są to polimeryzacja in situ i mieszanie w stanie stopionym [87].

Jednak nylony nie mogą być stosowane tam, gdzie stosowane są nadmierne obciążenia. Nadmierne zużycie jest główną przyczyną awarii ze względu na niską wytrzymałość, twardość i wysokie wskaźniki zużycia nylonów w porównaniu z metalami [88]. Aby uzyskać lepsze właściwości mechaniczne i trybologiczne, naukowcy zastosowali różne mikro- i nanocząsteczkowe napełniacze, takie jak miedź, tlenek miedzi, fluorek miedzi, grafit, dwusiarczek molibdenu, krzemionka, siarczek ołowiu, siarczek miedzi, siarczek wapnia, tlenek wapnia, długie nanorurki węglowe, węgiel krzemu, fluorek grafitu, fluorografen, proszek ze skórki migdałów, wodorotlenki magnezu, bezwodnik boru, tlenek glinu, nanorurki haloizytu, dwutlenki nanotytanu [87]. W ostatnich kilku latach dużą popularnością cieszy się modyfikacja nylonu nanorurkami lub włóknami węglowymi. W poniższej tabeli przedstawiono krótki przegląd prac badawczych prowadzonych nad kompozytami zawierającymi nylony.

Tabela 3. Badania nad kompozytami poliamidowymi

Szef zespołu badawczego	Użyta matryca polimerowa	Rodzaj użytego wzmocnienia	Rodzaj badanych właściwości	Efekty przeprowadzonych badań
T. Liu [89]	poliamid 6	wielościenne nanorurki węglowe	właściwości mechaniczne	moduł sprężystości i granica plastyczności kompozytu uległy znacznej poprawie, odpowiednio o około 214% i 162%, przy włączeniu 2% MWN, odnotowano silne oddziaływania między modyfikatorem i matrycą oraz unikalne zachowania podczas krystalizacji
B. Gackowski [90]	poliamid	sfunkcjonalizowane włókna węglowe, nanorurki węglowe	właściwości mechaniczne	zastosowanie chemicznie sfunkcjonalizowanych nanorurek w zawiesinie doprowadziło do powstania warstw węglowych, które poprawiły wytrzymałość na rozciąganie o 49% i moduł sprężystości o 126% w porównaniu z czystym nylonem.

Tabela 3 (c.d.). Badania nad kompozytami poliamidowymi

S. Huang [91]	poliamid 6	tlenek grafenu, wosk parafinowy	właściwości trybologiczne	wyniki wykazały, że dodatek zarówno GO, jak i PW znacznie poprawił właściwości trybologiczne kompozytów. W porównaniu z czystym MCPA6, współczynnik tarcia i specyficzna szybkość zużycia kompozytu o stosunku 2:3,5 (GO do PW) zostały zmniejszone odpowiednio o 82% i 84%
M. Mohammadzadeh [92]	poliamid	włókna węglowe, szklane, kevlar	właściwości mechaniczne	zaobserwowano, że włączenie włókien zwiększa wytrzymałość na rozciąganie do 2200%. Zwiększenie zawartości włókien poprawia wytrzymałość kompozytu na rozciąganie, wyniki pokazują, że części wzmocnione CF mają lepszą wydajność w porównaniu z komponentami wzmocnionymi FG i Kevlarem
Z. Ali [93]	poliamid	włókno węglowe	właściwości mechaniczne	wykazano, że trójkątny wzór wypełnienia posiada najwyższą wytrzymałość na rozciąganie 153 MPa, moduł Younga 7188 MPa i wytrzymałość na rozciąganie $5,37 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$
D. Dubey [94]	poliamid	krótkie włókna węglowe	właściwości mechaniczne	prostoliniowy materiał uzyskał najwyższą wytrzymałość na rozciąganie wynoszącą 34,58 MPa, trójkątny splot uzyskał najwyższą wytrzymałość na zginanie wynoszącą 23,45 MPa. Analiza TGA wykazała 7,27% udział objętościowy włókien w filamencie nylonowo-węglowym

Nylony i ich kompozyty są wykorzystywane w wielu zastosowaniach komercyjnych i przemysłowych, takich jak łożyska, koła zębate, zjeżdźalnie, zabawki, liny, szczoteczki do zębów, sprzęt gospodarstwa domowego, opakowania do żywności.

2.3.2. Rodzaje stosowanych modyfikatorów

Spośród modyfikatorów matryc (m.in. polimerowych) istotnych z punktu widzenia inżynierii ważne miejsce zajmują ich wzmocnienia. Jak już wstępnie wspomniano elementy wzmacniające mogą mieć postać cząstek, płatków lub wiskerów.

Poniżej przedstawiono klasyfikacje i krótką charakterystykę stosowanych w kompozytach polimerowych wzmocnień:

- ✓ wzmocnienie włóknami: których stosunek długości do średnicy jest bardzo wysoki (rzędu 1000); włókna ciągłe charakteryzują się zasadniczo jedną wyjątkowo długą osią, a pozostałe dwie osie są często okrągłe lub prawie okrągłe; kompozyt wzmocniony włóknami nazywany jest kompozytem włóknistym;
- ✓ wzmocnienie cząstkami: w którym cząstki są używane jako wzmocnienie; cząstki te nie mają żadnych długich wymiarów i nie mają preferowanej orientacji ani kształtu; kompozyt z cząstkami jako wzmocnieniem nazywany jest kompozytem cząsteczkowym;
- ✓ wzmocnienie płatkami: płatki mają niewielką długość w porównaniu do włókien ciągłych;
- ✓ wzmocnienie wiskerami: wiskery są prawie idealnymi włóknami monokrystalicznymi; wiskery są krótkie, nieciągłe i mają przekrój wielokątny.

Zatem rodzaj zastosowanego elementu wzmacniającego jest podstawą do w/w klasyfikacji kompozytów.

Składniki wzmacniające w kompozytach, zapewniają przede wszystkim wytrzymałość stosowanej matrycy. Służą one również pewnym dodatkowym celom, takim jak odporność na ciepło lub jego przewodzenie, odporność na korozję i zapewnienie sztywności. Wzmocnienie może pełnić wszystkie lub jedną z tych funkcji, w zależności od wymagań. Wzmocnienie, które zwiększa wytrzymałość matrycy, musi być mocniejsze i sztywniejsze niż matryca oraz zdolne do zmiany mechanizmu zniszczenia na korzyść kompozytu. Musi ono zatem spełniać trzy funkcje: wносить pożądane właściwości, przenosić obciążenia, przenosić wytrzymałość na matrycę. [87]

Włókna

Włókna są ogólnie klasyfikowane jako naturalne (roślinne, zwierzęce lub mineralne) i syntetyczne (nylon, akryl, aromatyczny poliester, polietylen, aramid, szkło, węgiel, bor, węgiel krzemu, stal nierdzewna, aluminium itp.). Włókna syntetyczne składają się z dziesiątek

do tysięcy pojedynczych włókien lub włókien o średnicach w zakresie około 5-20 μm (np. włókna węglowe mogą mieć 1, 2, 3, 6, 9, 12, 24, 48k lub 50k włókien o średnicach 5-7 μm i zakresach od standardowej wytrzymałości, pośredniego modułu i ultrawysokiego modułu). Podczas gdy wzmocnienia z włókien są zasadniczo w postaci ciągłej lub ciętej o średniej długości 5 mm, rozwój technologiczny wprowadził również wzmocnienia z nanowłókien, które mają średnice submikronowe i różne długości dla różnych materiałów (np. nanowłókna węglowe mogą mieć długość od kilku do 200 μm) [94].

W przypadku zastosowania włókien ciętych lub nanowłókien dobre ich zdyspersowanie w matrycy staje się ważnym etapem, ponieważ wpływa na właściwości reologiczne, mechaniczne, elektryczne, termiczne i morfologiczne wytwarzanych kompozytów. Przykładowe badanie nanokompozytów wykazało, że słabo zdyspersowane CNT powodowały wyższy moduł magazynowania, moduł stratności i lepkość złożoną w porównaniu z przypadkiem dobrze zdyspersowanych CNT, co skutkowało bardziej stałym zachowaniem reologicznym. Złe zdyspersowanie CNT determinowało pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu nanokompozytów, podczas gdy moduł sprężystości przy rozciąganiu pozostał niezmienny. W obu przypadkach – dobrym i złym zdyspersowaniu - odnotowano podobny próg przewodności elektrycznej nanokompozytów, jednakże dobre zdyspersowanie rzutowało na wyższą przewodność elektryczną i cieplną wytworzonych tak materiałów. Badania morfologiczne wykazały obecność agregatów czystych CNT w nanokompozytach o słabej dyspersji [94].

Tkaniny, dzianiny

Wzmocnienia włóknami mogą mieć również postać połączonych struktur zwanych tkaninami lub dzianinami, które mogą być tkane, włókninowe, dziane lub plecione. Tkaniny są wytwarzane przez przeplatanie przędz osnowy i wątku różnymi rodzajami splotów, takimi jak gładki, diagonalny, satynowy itp. Wpływają one na główne właściwości tkaniny, takie jak stabilność, drapowanie, porowatość, gładkość, równowaga, symetria i marszczenie. Dostępne są inne struktury tkanin, takie jak konstrukcje trójosiowe, wieloosiowe, wielokrotne, 3D i 5D, a wszystkie te architektury tkanin są dobrze znane z wpływu na przetwarzanie kompozytów i właściwości materiałów końcowych, co jest oczywiście widoczne zwłaszcza w badaniach skoncentrowanych na właściwościach mechanicznych. Dzianiny mają wysoki stopień odkształcalności, co zapewnia podatność na układanie, powodując wyjątkową formowalność, umożliwiając w ten sposób tworzenie złożonych preform (sucha struktura tkaniny o kształcie zbliżonym do siatki pożądanego produktu, który jest przetwarzany w celu wytworzenia części

kompozytowej). Chociaż zmniejszenie właściwości mechanicznych kompozytu w płaszczyźnie z powodu silnego zginania włókien jest ważnym problemem, dzianie jest preferowane w przypadku konstrukcji tkanin 3D ze wzmocnieniem na całej grubości [94]. Podobnie, plecione tkaniny mają wadę polegającą na zginaniu włókien podczas procesu, co ponownie odpowiada za zmniejszone właściwości mechaniczne kompozytu w płaszczyźnie. Pomimo tego, oplatanie pozwala na tworzenie wieloosiowych preform i konstrukcji 3D ze wzmocnieniem na całej grubości o doskonałej tolerancji na uszkodzenia. Włókniny są wytwarzane przez łączenie ciętych lub ciągłych włókien za pomocą środków mechanicznych, chemicznych lub termicznych.

Zazwyczaj technika wiązania chemicznego jest stosowana do produkcji mat, które są włókninami składającymi się z równolegle zorientowanych włókien ciętych lub ciągłych. Zszywanie, sposób mechanicznego łączenia, który zapobiega usztywnieniu tekstury, a tym samym chroni początkową miękkość włókien, jest również stosowany do produkcji wielowarstwowych włóknin poprzez łączenie tkanin jednokierunkowych o różnych orientacjach, takich jak wzdłużne, poprzeczne, ± 45 stopni itp. Tkaniny zszywane, które są również nazywane tkaninami niegniętymi się, mają zmniejszone marszczenie, co skutkuje zwiększoną wytrzymałością w porównaniu z tkaninami. Tkaniny jednokierunkowe są najbardziej podstawowymi tkaninami, w których prawie wszystkie włókna są ułożone tylko w jednym kierunku. Mogą być konstruowane przez zszywanie, tkanie i klejenie. Wszystkie wyżej wymienione metody produkcji tkanin pozwalają również na tworzenie tkanin hybrydowych i ich kompozytów, które można pogrupować jako hybrydy między warstwowe (ułożone jednorodne warstwy różnych materiałów), hybrydy wewnątrzwarstwowe (warstwa z różnymi materiałami włóknistymi) i mieszane hybrydy (mieszanka różnych materiałów włóknistych). Warto również wspomnieć o z-pinningu, innej metodzie poprawy właściwości kompozytu na całej grubości, którą można zdefiniować jako sposób przybijania warstw laminatu w celu ich zamocowania poprzez tarcie i przyczepność. Główną różnicą między tą techniką a podobnymi, takimi jak tkanie 3D, szycie, dzianie i splatanie, jest to, że te ostatnie są stosowane w przypadku suchych tkanin, podczas gdy z-pinning ma zastosowanie do prepregów, które są tkaninami impregnowanymi matrycą [94].

Maty i włókna cięte są nieciągłymi rodzajami wzmocnień, podczas gdy włókna ciągłe i tkaniny (inne niż maty) są wzmocnieniami ciągłymi. Wzmocnienia nieciągłe mogą być zorientowane losowo, jak w przypadku mat lub wyrównane wzdłuż pożądanej osi, jak w przypadku wyrównanych włókien ciętych za pomocą technik takich jak pole elektryczne itp.

Maty, włókna cięte lub wielokierunkowe kompozyty wzmacniane włóknami ciągłymi i kompozyty cząsteczkowe zachowują się tak, jakby miały takie same właściwości mechaniczne we wszystkich trzech kierunkach. Dlatego też nazywane są materiałami quasi-izotropowymi. Kompozyty jednokierunkowe, crossply lub kompozyty wzmocnione ciętymi włóknami mają takie same właściwości w dwóch kierunkach i wykazują inne właściwości w trzecim kierunku. Dlatego nazywane są materiałami ortotropowymi lub poprzecznie izotropowymi.

Wiskery – organiczne i nieorganiczne

Wiskery to włókna, które tworzą się naturalnie lub rosną w sztucznie kontrolowanych warunkach (forma dominująca) jako pojedyncze kryształy [95]. Mają bardzo małą średnicę około 0,1-10 μm i współczynnik kształtu 5-1000. Nie zawierają defektów, takich jak granice ziaren, dyslokacje lub wgłębienia, które są zwykle obecne w innych materiałach, a ich układ atomowy jest wysoce uporządkowany. W rezultacie ich wytrzymałość jest zbliżona do teoretycznej wartości nienaruszonych kryształów, a ich wytrzymałość mechaniczna jest równa siłom międzyatomowym między sąsiednimi atomami. Oprócz wysokiego modułu i wydłużenia, wysoce zorientowana struktura wiskerów nadaje im doskonałe właściwości elektryczne, optyczne, magnetyczne, dielektryczne, przewodzące i nadprzewodzące. Dzięki niemal kompletnej strukturze krystalicznej, wiskery mają niesamowitą wytrzymałość mechaniczną jako tworzywa sztuczne, powłoki i lekkie kruche dodatki do modyfikacji materiałów nieorganicznych i innych, wykazując doskonałe właściwości fizykochemiczne i mechaniczne.

Dlatego też są one znane jako materiały wzmacniające i hartujące XXI wieku [96]. Wiskery nie są jednak pozbawione wad. Łatwo ulegają uszkodzeniu, tj. łamią się na krótsze odcinki podczas przetwarzania. Mają również tendencję do orientacji, co prowadzi do niepożądanego anizotropii w kompozytach. Bardzo trudno jest również produkować na dużą skalę wiskery, które są wolne od wad. W związku z tym są one bardzo drogie. Wiskery stwarzają również trudności w upakowaniu w porównaniu z cząstkami stałymi; dlatego nie jest możliwe osiągnięcie wysokiego stosunku wzmocnienia do matrycy.

W przyrodzie występują niewielkie ilości naturalnych minerałów zawierających wiskery (np. suanit). W zastosowaniach przemysłowych wiskery są głównie syntetyzowane w sztucznie kontrolowanych warunkach. Do produkcji wiskerów można użyć ponad 100 materiałów, głównie metali, tlenków, węglików, halogenków, azotków, grafitu i polimerów. Wiskery można podzielić na dwie główne kategorie: organiczne i nieorganiczne [97]. Wśród

wiskerów organicznych, celuloza, poli(akrylan butylu-styren) i wiskery poli(estru 4-hydroksybenzylu) są częściej stosowane w polimerach. Wiskery nieorganiczne obejmują głównie wiskery ceramiczne takie jak węgiel glinu, tytanian potasu i boran glinu, wiskery soli nieorganicznych (takie jak węgiel wapnia i siarczan wapnia) oraz wiskery metalowe (takie jak tlenek glinu i tlenek cynku).

Wiskery nieorganiczne to włókna w skali mikronów lub nanometrów powstałe w wyniku superpozycji i polimeryzacji licznych monokryształów o pełnych i gładkich przekrojach. Obejmują one wiskery ceramiczne, nieorganiczne i metalowe i mają szeroki zakres zastosowań w kompozytach, powłokach, bateriach i innych produktach [98].

Wiskery ceramiczne i nieorganiczne mogą być stosowane odpowiednio w kompozytach ceramicznych i polimerowych, podczas gdy wiskery metalowe są stosowane głównie w kompozytach o osnowie metalowej. Ponadto wiskery nieorganiczne mogą być stosowane jako napełniacze, środki zmniejszające palność i inne produkty wykorzystywane w produkcji tworzyw sztucznych i gumy w celu poprawy wytrzymałości, odporności na zużycie, odporności na korozję i innych właściwości wyrobów medycznych.

Wiskery z soli nieorganicznych to kompozytowe materiały krystaliczne składające się z soli nieorganicznych o określonych strukturach topologicznych i wielosystemowych właściwościach molekularnych.

Mogą być wykorzystywane do produkcji różnego rodzaju materiałów, takich jak żywice jonowymienne, węgiel aktywny, sita molekularne i składniki stosowane w chemikaliach wysokowartościowych [99]. Właściwości adsorpcyjne, powierzchnia właściwa i przewodnictwo jonowe tych wiskerów mogą być zmieniane w pewnym stopniu, co pozwala im mieć więcej funkcji i zastosowań. Wiskery siarczanu wapnia są stosowane głównie do wzmacniania i hartowania materiałów polimerowych, takich jak tworzywa sztuczne, guma i powłoki [100]. Wiskery węgla wapnia są stosowane jako środki wzmacniające i napełniacze w tworzywach sztucznych, podczas gdy wiskery tlenku tytanu mają właściwości fotokatalityczne i antybakteryjne, które są potencjalnie cenne w ochronie środowiska i medycynie. W dziedzinie biomedycyny wiskery soli nieorganicznych są stosowane w produkcji leków, zmieniając ich aktywność i stopień wchłaniania.

Wiskery organiczne to wysokowydajne, włókniste materiały, które wykorzystują materiały naturalne lub syntetyczne. Mają one wygląd igiełkowy lub włóknisty, wysoce zorientowaną i uporządkowaną strukturę dalekiego zasięgu i są zwykle wykonane ze związków polimerowych. Metody produkcji wiskerów organicznych obejmują głównie przędzenie w roztworze, przędzenie w stanie stopionym i przędzenie emulsyjne. Właściwości takie jak

wysoka wytrzymałość, wysoki moduł sprężystości, odporność na wysokie temperatury i odporność na korozję chemiczną sprawiają, że wiskery organiczne są ważnym surowcem w wielu produktach, w tym w materiałach kompozytowych, materiałach wzmacniających, materiałach uszczelniających i materiałach termoizolacyjnych [101].

Na uwagę zasługują wiskery celulozowe jako nanomateriały otrzymywane w wyniku modyfikacji naturalnej celulozy roślinnej. Składają się one z nanocząstek włókien celulozowych o wysokim stopniu krystaliczności i orientacji. Średnica włókien wiskerów celulozowych wynosi zwykle 4-10 nm, a długość 100-500 nm. Wiskery celulozowe mają doskonałe właściwości fizyczne, ich wytrzymałość jest zbliżona do teoretycznej wartości nienaruszonych kryształów i znacznie wyższa niż w przypadku innych włókien skracanych. Ponadto wiskery celulozowe mają dobrą stabilność termiczną i chemiczną. Po obróbce modyfikującej wiskery te mogą mieć różne grupy funkcyjne i reaktywność, umożliwiając im chemiczne wiązanie z różnymi podłożami. Zwiększają wytrzymałość i sztywność kompozytów, zmniejszają kruchość i zwiększają zakres zastosowań kompozytów [102].

Kolejny rodzaj omawianych wiskerów, wiskery z poli(akrylanu butylu i styrenu) to nowy rodzaj funkcjonalnego kompozytu syntetyzowanego przy użyciu określonej technologii. Dwa różne łańcuchy polimerowe (poli(akrylan butylu) i styren) w procesie wzrostu wiskera pomagają w realizacji kokryształizacji i koorientacji, unikalnej struktury wiskera, aby wykazać wysoki stopień wytrzymałości mechanicznej i twardości. Średnica tego wiskera wynosi zazwyczaj od kilku do kilkudziesięciu nanometrów, podczas gdy długość może osiągnąć poziom mikronów. Ten efekt nanorozmiaru zapewnia wiskerowi dużą powierzchnię właściwą i dobre interakcje międzyfazowe, co sprzyja poprawie właściwości mechanicznych i stabilności termicznej kompozytów. Doskonała odporność na ciepło i niskie temperatury, wysoka wytrzymałość i sztywność oraz dobra odporność na uderzenia i ścieranie tych wiskerów sprawiają, że są one przydatne w uzupełnieniach dentystycznych i produkcji zębów. Właściwości te pomagają zmniejszyć kruchość materiałów uzupełniających, zwiększyć wytrzymałość i odporność na zużycie uzupełnień, oprzeć się złożoności środowiska jamy ustnej i wydłużyć żywotność uzupełnień [103,104].

Wyodrębnione spośród powszechnie stosowanych wiskery PHB identyfikowane jako liniowy polimer o unikalnej strukturze i właściwościach, otrzymywany w procesie fermentacji mikrobiologicznej. Zawierają one wiele pierścieni benzenowych w łańcuchu molekularnym połączonych wiązaniami estrowymi. Specjalne rozmieszczenie pierścieni benzenowych i wiązań estrowych w łańcuchu molekularnym zapewnia tym wiskerom wysoki stopień krystaliczności i sztywności, co skutkuje dobrymi właściwościami mechanicznymi

i stabilnością. Wiskery PHB są biodegradowalne i biokompatybilne oraz mają szeroki zakres zastosowań medycznych, środowiskowych i rolniczych. W stomatologii są one wykorzystywane do przygotowywania szwów chirurgicznych, nośników leków i rusztowań inżynierii tkankowej. Nanostruktura tych wiskerów pomaga promować adhezję i proliferację komórek, przyspieszając wiązanie implantu z otaczającą tkanką kostną oraz poprawiając jego stabilność i powodzenie [102].

Wiskery to krótkie włókna o rozmiarach mikro- i nano wyhodowane z monokryształów o wysokiej czystości. Wytrzymałość mechaniczna kryształu jest równa tej generowanej przez siłę między sąsiednimi atomami, ponadto wysoce uporządkowana struktura atomowa skutkuje wiskerami o podwyższonej wytrzymałości, module sprężystości i wydłużeniu. Typowe wydłużenie wiskerów jest porównywalne z wydłużeniem włókien szklanych, podczas gdy moduł rozciągania jest porównywalny z modułem rozciągania włókien borowych, łącząc to, co najlepsze z obu światów. Wiskery, jako drobne monokryształy o kompletnej strukturze wewnętrznej, są co najmniej o rząd wielkości mocniejsze niż odpowiadające im zwykłe materiały. Mogą one elastycznie wytrzymać duże odkształcenia bez trwałej deformacji. Wiskery nie ulegają trwałemu odkształceniu przy odkształceniu 4%, podczas gdy kryształy luzem odkształcają się elastycznie w zakresie mniejszym niż 0,1%. Doskonałe właściwości mechaniczne umożliwiają ich zastosowanie jako materiałów wzmacniających, które mogą znacznie poprawić właściwości mechaniczne kompozytów [105].

Cząstki - mineralne, organiczne, metalowe

Najczęstszym rodzajem cząstek wzmacniających do polimerowych materiałów kompozytowych (ang. Polymer Material Composite - PMC) są cząstki dyspergowalne o różnym charakterze. PMC zawierające rozproszone cząstki, które są równomiernie rozmieszczone w materiale, z reguły charakteryzują się izotropią właściwości, których optimum osiąga się przy stopniu wypełnienia zapewniającym adsorpcję całej objętości spoiwa przez powierzchnię cząstek napełniacza. Wraz ze wzrostem temperatury i ciśnienia część spoiwa jest desorbowana z powierzchni wzmocnienia, dzięki czemu materiał może być formowany w produkty o złożonych kształtach z kruchymi elementami wzmacniającymi. Zdyspergowane cząstki zmniejszają skurcz podczas prasowania, zwiększają sztywność i twardość produktów wykonanych z materiałów kompozytowych, a w niektórych przypadkach produkty uzyskują określone właściwości, takie jak odporność na łuk elektryczny, przewodność elektryczna i cieplna, odporność na promieniowanie elektromagnetyczne i przenikliwe itp. [106].

Wśród najważniejszych wymagań dla wzmocnień cząsteczkami są zdolność do łączenia się z polimerem lub dyspergowania w nim, dobra zwilżalność przez stopiony polimer lub jego roztwór, brak tendencji do aglomeracji cząstek, jednorodność ich wielkości i niska wilgotność (z reguły konieczne jest suszenie). Ponadto rodzaj osnowy nakłada również pewne wymagania. Tak więc, podczas wzmocniania tworzyw termoplastycznych, modyfikatory mogą mieć katalityczny wpływ na proces utwardzania spoiwa, a w przypadku tworzyw termoplastycznych pożądane jest, aby cząstki miały szorstką powierzchnię dla lepszej przyczepności do matrycy. Wzmocnienia cząsteczkowe traktowane są jako rodzaj aktywnego napełniacza. Aktywność takiego wypełnienia zależy głównie od trzech czynników:

- stosunku energii adhezji polimeru do modyfikatora, którą można zwiększyć wprowadzając do spoiwa związki aktywne, do energii kohezji polimeru;
- stopnia zdyspergowania cząstek, który decyduje o powierzchni kontaktu matrycy ze wzmocnieniem i może być zwiększony przez jego rozdrobnienie;
- ilości wprowadzonego wzmocnienia cząsteczkowego, gdyż przy tak zwanej zawartości krytycznej, zaczyna ono wpływać na właściwości mechaniczne kompozytu, na przykład znacznie zmniejszając udarność [107].

Aktywność cząsteczek można zwiększyć poprzez modyfikację ich powierzchni związkami, które nadają im lub spoiwu dodatkowe właściwości lub optymalizują ich charakterystykę [108]. Na przykład, w celu poprawy właściwości reologicznych i zwilżania, powierzchnia kredy jest często traktowana kwasem stearynowym, stearynianem wapnia lub środkami sprzęgającymi, co przyczynia się do lepszego rozmieszczenia cząstek kredy w matrycy polimerowej [109]. Podczas otrzymywania materiałów kompozytowych, obojętne napełniacze i aktywne wzmocnienia cząstkami mogą być stosowane jednocześnie.

Wzmocnienia cząstkami dzielą się na mineralne, organiczne i metalowe. Najpopularniejsze z nich są wzmocnienia mineralne. Najpopularniejsze wzmocnienia cząstkami mineralnymi przedstawione zostały w tabeli 4 [110, 111].

Tabela 4. Rodzaje wzmocnień cząstkami mineralnymi

Nazwa modyfikatora	Wygląd	Właściwości	Zastosowania
kreda	biały, bezwonny proszek	niepalny, przeciwwybuchowy, przyjazny dla środowiska, nietoksyczny	w kompozytach gumowych powoduje wzrost plastyczności i właściwości przetwórczych

Tabela 4 (c.d.). Rodzaje wzmocnień cząstkami mineralnymi

aerosil	drobny, pyłący się, biały proszek,	niepalny, przeciwwybuchowy, nietoksyczny, nie powodujący pylicy	w kompozytach kauczukowych poprawia odporność na rozrywanie, wydłużenie względne, odporność na zużycie, a także właściwości termiczne i dielektryczne
kaolin	drobny proszek o barwie od białej do czerwonej w zależności od zawartości żelaza	niepalny, przeciwwybuchowy, nietoksyczny	w kompozytach termoplastycznych powoduje poprawę modułu rozciągania oraz właściwości elektrycznych; w kompozytach poliestrowych powoduje poprawę oporności elektrycznej oraz wodoodporności; w kompozytach kauczukowych zmniejsza skurcz i zwiększa lepkość układu
diatomit	miękka skała, naturalny glinokrzemian	ognioodporny, przeciwwybuchowy, nietoksyczny	w kompozytach gumowych zmniejsza skurcz oraz działa jako absorbent
bentonit	proszek o kolorach od białego do szarego	ognioodporny, przeciwwybuchowy, nietoksyczny	w kompozytach termoutwardzalnych powoduje poprawę właściwości mechanicznych oraz zmniejsza zużycie materiału.
talk	miękki, tłusty w dotyku biały proszek	ognioodporny, nietoksyczny	w kompozytach polimerowych podwyższa sztywność oraz odporność na pęcznienie; w kompozytach gumowych zwiększa odporność na rozdarcie, starzenie termiczne i zapewnia niski stopień kompresji
tlenek cynku	biały, lekko żółtawy lub szary bezwonny proszek	ognioodporny, przeciwwybuchowy,	w kompozytach gumowych jest stosowany jako środek poprawiający przewodność cieplną

Organiczne wzmocnienia cząstkami stałymi obejmują grafit, mączkę drzewną, koks i sadzę. Grafit jest praktycznie czystym węglem, ma wysoką przewodność cieplną i elektryczną

oraz jest dobrym suchym smarem. Jest szeroko stosowany w kompozytach polimerowych, samodzielnie lub w połączeniu z włóknami wzmacniającymi, a także z różnymi cząstkami nieorganicznymi np. mika, talk. Takie materiały kompozytowe z grafitem mają właściwości ślizgowe na sucho, uszczelniające (które są ważne w częściach i komponentach samochodowych i mikromechanicznych).

Mączka drzewna składa się głównie z celulozy i ligniny. Wprowadzona do kompozytów polimerowych poprawia ich stabilność wymiarową, wytrzymałość na rozciąganie i właściwości elektroizolacyjne. Jej wady (szczególnie w przypadku drewna liściastego) to niska odporność na ciepło, wilgoć i chemikalia.

Sadza jest wysoce rozproszonym materiałem węglowym powstającym podczas niepełnego spalania i rozkładu termicznego węglowodorów zawartych w gazach naturalnych lub przemysłowych oraz produktach ciekłych (olejach) pochodzenia naftowego i węglowego. Efekt utwardzający sadzy zależy od jej rozdrobnienia, chropowatości i aktywności właściwej. Po wprowadzeniu do PMC zwiększa stabilność wymiarową, sztywność, odporność cieplną, przewodność cieplną i elektryczną [112].

Proszki metali mają niewielki wpływ na wytrzymałość, ale umożliwiają szeroki zakres zmian przewodności cieplnej i elektrycznej, pojemności cieplnej, właściwości magnetycznych, właściwości elektrycznych, a także zapewniają materiałom ochronę przed promieniowaniem elektronicznym i przenikliwym, zmieniają ich gęstość, palność itp. Miedź, aluminium, żelazo, brąz, cyna, srebro, ołów, cynk są najczęściej stosowane jako zdyspergowane modyfikatory metalowe. Powierzchnia proszków metalowych jest często wykańczana w celu zwiększenia przyczepności i zmniejszenia adsorpcji wilgoci, a także pokryta warstwami ochronnymi (na przykład w postaci warstwy lakieru), aby wykluczyć ich wpływ na utwardzanie i degradację. Specjalną grupą napełniaczy zawierających metale są napełniacze magnetyczne. Napełniacze te obejmują tlenkowe izotropowe ferryty baru i strontu, proszki stopów metali ziem rzadkich z żelazem i borem, a także dwuskładnikowe stopy samaru i kobaltu [113].

2.4. Zastosowanie kompozytów polimerowych

Przemysł transportowy, szeroko obejmujący sektor motoryzacyjny, lotniczy i morski, wykorzystują kompozyty polimerowe do wytwarzania różnych detali. Poniżej przedstawiono niektóre z bardziej znaczących zastosowań kompozytów o osnowie polimerowej.

Pojazdy samochodowe: Pasek rozrządu zastosowany w Toyocie Camry (1993) był pierwszym nanokompozytem z matrycą polimerową wykorzystanym w komercyjnym

produkcje samochodowej. Inne zastosowania, takie jak zderzaki, panele deski rozdzielczej, zbiorniki paliwa, obudowy lusterek i części silnika, nastąpiły po tym przełomie na przestrzeni dziesięcioleci. Obecnie technologia ta rozwija się, a kompozyty znajdują coraz więcej zastosowań w samochodach np. jako:

- opony;
- zewnętrzne panele nadwozia z polimerów wzmocnianych włóknami;
- całe zewnętrzne nadwozie pojazdu Bugatti z PMC wzmocnione włóknem węglowym;
- płetwy, zderzaki, listwy, panele nadwozia i elementy silnika;
- panele wewnętrzne, tablice przyrządów, zespoły reflektorów, zespoły tylnych świateł i wykończenia.

Pojazdy lotnicze: PMC są powszechnie stosowane w oponach i wnętrzach. Nieustanne dążenie przemysłu lotniczego do zwiększenia wydajności poprzez zmniejszenie masy i postęp we właściwościach materiałowych kompozytów zwiększyło ich popularność. Tworzywa PMC z domieszką włókien można, co najważniejsze, zoptymalizować tak, aby łączyły w sobie wysoką odporność, sztywność, wytrzymałość i niską gęstość. Taka kombinacja właściwości pomaga osiągnąć wyjątkowy stosunek wytrzymałości do gęstości i sztywności do gęstości, a także doskonałe właściwości fizyczne. Sprawia to, że są one często preferowanymi materiałami konstrukcyjnymi do stosowania w komponentach samolotów. Okna samolotów są wykonane z lekkich polimerów o stosunkowo dobrych właściwościach optycznych, takich jak poliwęglan lub tworzywo akrylowe. Polimery i PMC są stosowane jako materiały konstrukcyjne w elementach wewnętrznych samolotów, takich jak panele wewnętrzne, tablice przyrządów, blaty, blaty barowe, blaty, drzwi, szafki, wykończenia, obudowy i pojemniki do przechowywania nad głową. Wiele elementów wnętrza, takich jak pokrycie siedzeń, pasy bezpieczeństwa i taśmy, jest wykorzystywanych w tekstyliach odzieżowych wykonanych z włókien polimerowych.

Pojazdy morskie: Kompozyty o osnowie polimerowej znajdują szereg zastosowań w pojazdach morskich. Łodzie z włókna szklanego są jednymi z najbardziej znanych przykładów, ponieważ włókno szklane jest kompozytem, w którym włókna szklane mogą być losowo rozmieszczone lub posiekane jako mata lub polimer matrycowy wzmocniony tkaniną. Zamiast włókien szklanych, coraz częstszym trendem w konstrukcji łodzi jest stosowanie lekkich, sztywniejszych i mocniejszych włókien węglowych. Tkanina żaglowa jest produkowana przy użyciu różnych odpowiednich rodzajów włókien polimerowych i wykorzystywana do budowy żaglówek.

Sprzęt sportowy: Ze względu na swoją lekkość, wysoką wytrzymałość i swobodę pod kątem wyglądu konstrukcji, łatwość przetwarzania i formowania, kompozyty polimerowe mogą być stosowane jako materiały konstrukcyjne w sprzęcie sportowym, gdzie konieczna jest wysoka wydajność mechaniczna. Przykładami mogą być takie sprzęty jak: narty, kije baseballowe, kije golfowe, rakietki tenisowe i ramy rowerowe. Kompozyty polimerowe sprawdzają się również jako części ochraniaczy mających zapewnić bezpieczeństwo zawodnika w przypadku uderzeń i wstrząsów.

Przemysł energetyczny: Łopaty wiatraków są jednymi z produktów, które zapewniają niezbędną wydajność dla użytkownika końcowego przy wysokim stosunku wytrzymałości do masy osiąganym dzięki PMC. Przykłady obejmują łopaty wykonane z polimeru o matrycy epoksydowo-termicznej z nanorurek węglowych lub nanopłytek grafenowych. Łopaty wiatraków muszą również wyginać się pod wpływem działających na nie sił wiatru. Dlatego te elementy konstrukcyjne są również wykorzystywane jako czujniki naprężeń, które ostrzegają operatora wiatraka, kiedy należy wyłączyć wiatrak, aby uchronić go przed poważnymi uszkodzeniami. Kompozyty wzmacniane włóknami są wykorzystywane jako materiały konstrukcyjne w platformach poszukiwawczych i wydobywczych ropy naftowej i gazu. Znaczące zalety PMC w porównaniu z metalami w takich zastosowaniach obejmują znacznie mniejszą wagę i lepszą odporność na korozję. Kompozytowe systemy naprawcze mogą być stosowane jako alternatywa dla wymiany lub naprawy zainstalowanych ciężkich metalowych tulei i uszkodzonych stalowych elementów rurociągów.

Przemysł elektroniczny: Nanokompozyty polimerowe są również stosowane jako materiał konstrukcyjny dla wielu obudów i pokryć, takich jak obudowy elektronarzędzi i kaptury wyściełające, a także pokrycia mobilnych urządzeń elektrycznych, takich jak telefony komórkowe i pagery. Ponadto kompozyty polimerowe mogą być w cienkowarstwowych kondensatorach do chipów komputerowych. Nanokompozyty w matrycy polimerowej są również wykorzystywane jako materiał konstrukcyjny wirników w wielu zastosowaniach, w tym w odkurzaczach [114-117].

3. KOMPOZYTY O MATRYCY ŻYWICY EPOKSYDOWEJ

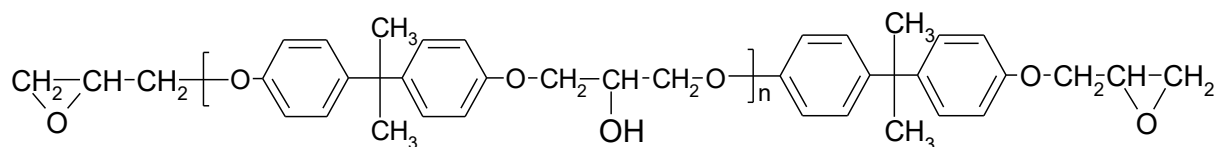
3.1. Rodzaje żywic epoksydowych

Żywice epoksydowe są oligomerycznymi związkami o niskiej masie cząsteczkowej zawierającymi więcej niż jedną grupę epoksydową. Są to ciecze o różnej lepkości, które podlegają reakcji sieciowania, na skutek którego zmieniają się w nierozpuszczalne i wytrzymałe tworzywo. Utwardzanie może przebiegać w niskiej lub wysokiej temperaturze w zależności od użytego utwardzacza. Usieciowane żywice epoksydowe charakteryzują się wysoką odpornością na chemikalia i korozję, dobrymi właściwościami mechanicznymi i dobrą odpornością termiczną.

Pierwsza żywica epoksydowa została zsyntetyzowana w roku 1936 przez firmę Castan poprzez reakcję bisfenolu A z epichlorohydryną w środowisku alkalicznym. Przemysłowe gatunki żywic epoksydowych otrzymanych z bisfenolu A i epichlorohydryny charakteryzują się masą cząsteczkową w zakresie od 400 do 4200 g/mol i średnim stopniem polimeryzacji między 0,2, a 12 [118].

Głównymi rodzajami żywic epoksydowych są:

- dwufunkcyjna żywica epoksydowa: eter diglicydylowy bisfenolu A (DGEBA);

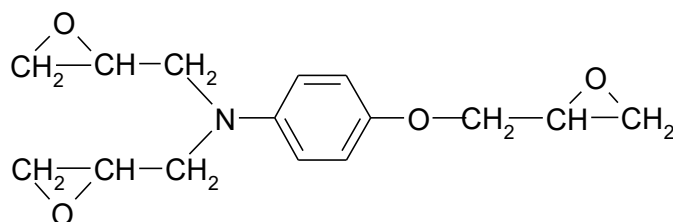


DGEBA to termoutwardzalna żywica epoksydowa zsyntetyzowana z epichlorohydryny i bisfenolu A wobec standardowego katalizatora wodorotlenku sodu. Szacuje się, że ten typ żywicy epoksydowej stanowi 75% ilości produkowanych epoksydów na potrzeby przemysłowe i prywatne [119]. Właściwości żywicy epoksydowej DGEBA zależą przede wszystkim od długości łańcuchów polimerowych. Żywice epoksydowe o długich łańcuchach polimerowych i o niskiej masie cząsteczkowej występują zwykle w stanie ciekłym, a żywice epoksydowe o wysokiej masie cząsteczkowej mogą mieć postać galaretki lub ciała stałego. Oligomery DGEBA zwykle zawierają grupy hydroksylowe, które odgrywają ważną rolę jako katalizatory w kinetyce procesu utwardzania. Ponadto dwie charakterystyczne dla żywicy epoksydowej grupy funkcyjne oksiranowe umożliwiają tworzenie epoksydów o strukturze trójwymiarowej. Oksiranowa grupa jest wysoce reaktywna w stosunku do związków nukleofilowych, takich jak

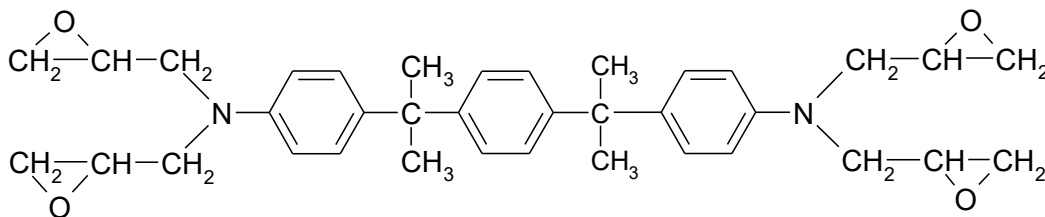
aminy, dlatego najwyższy poziom usieciowania żywicy epoksydowej DGEBA uzyskuje się poprzez dodanie alifatycznych lub aromatycznych diamin [120].

Eter diglicydytowy bisfenolu F jest wytwarzany analogicznie do DGEBA, ale bisfenol F jest używany zamiast bisfenolu A. Bisfenol F ma niższą lepkość i jest nieco bardziej funkcjonalny niż bisfenol A. Zastosowanie bisfenolu F nie wpływa negatywnie na właściwości mechaniczne utwardzonych tworzyw termoutwardzalnych. Żywice na bazie tego związku mają podobną reaktywność chemiczną jak ciekłe żywice epoksydowe z bisfenolem A (DGEBA), ma ugruntowaną pozycję jako inhibitor krystalizacji ciekłych żywic epoksydowych DGEBA i znacznie zmniejsza lepkość ciekłych żywic epoksydowych DGEBA [121].

- trójfunkcyjna żywica epoksydowa: triglicydylo-*p*-amionofenol (TGPAP);



- czterofunkcyjna żywica epoksydowa: N,N'- tetraglicydylo-4,4'-diaminodifenylometan (TGDDM);



TGDDM należy do grupy wielofunkcyjnych żywic epoksydowych, które mają wyższą gęstość usieciowania niż żywica syntetyzowana z bisfenolu A oraz lepsze właściwości termiczne i odporność chemiczną. Czterofunkcyjna żywica epoksydowa otrzymywana w reakcji 4,4-diaminodifenylometanu i epichlorohydryny, jest szeroko stosowana w produkcji kompozytów wzmacnianych włóknami. Synteza żywicy TGDDM trwa około 6 godzin, z czego 5 godzin jest wykorzystywane do wiązania chlorku za pomocą wodorotlenku sodu (etap wytworzenia soli chlorkowej) Wielofunkcyjna żywica epoksydowa z zasadą diaminodifenylową umożliwia natomiast zastąpienie w TGDDM grupy metanowej grupą taką jak eter, ester lub siarka warunkujące specyficzne zastosowanie tego rodzaju epoksydów [123].

3.2. Modyfikacja żywicy epoksydowej

W niektórych zastosowaniach bardzo istotnymi są właściwości mechaniczne materiałów (w tym materiałów epoksydowych), determinujące ich zastosowania w wielu gałęziach przemysłu. W celu zwiększenia wytrzymałości na uderzenia, odkształcenia przy zerwaniu i współczynników odporności na rozprzestrzenianie się pęknięć (K_{IC} i G_{IC}) żywice epoksydowe modyfikowano przy użyciu różnych rodzajów napełniaczy, takich jak: włókna (naturalne i syntetyczne), napełniaczy organicznych i nieorganicznych, reaktywnych kauczuków, polimerów termoplastycznych, nanonapełniaczy [125-132].

3.2.1. Kompozyty epoksydowe modyfikowane włóknami

Stwierdzono, że wzmocnienie matrycy polimerowej włóknami powoduje znaczny postęp w mechanicznych właściwościach polimerowego nośnika z dodatkowymi zaletami wytworzonych na ich bazie materiałów takimi jak lekkość, wysoki stosunek wytrzymałości do masy, doskonała odporność na warunki atmosferyczne i zwiększona stabilność wymiarowa. Aby jednak uzyskać właściwości dostosowane do określonych wymagań, wypróbowano różne rodzaje włókien, które mogą przyczyniać się do poprawy właściwości mechanicznych, trybologicznych, termicznych i sorpcji wody powstałych kompozytów. Można oczekiwać znacznej poprawy właściwości, gdy włókna mają długość bliską nieskończoności, są izotropowe i jednokierunkowe. I odwrotnie, im większa anizotropia i mniejsza długość włókien, tym niższa ogólna wydajność mechaniczna. Obserwowana duża swoboda w zakresie doboru długości, kierunku i rodzaju włókien poszerza zakres zastosowań kompozytów. Co więcej, kompozyt może być całkowicie dostosowywany do konkretnych wymagań dotyczących właściwości mechanicznych.

Tabela 5 przedstawia wartości modułu i wytrzymałości różnych rodzajów włókien i składników kompozytu. Możemy zauważyć, że wytrzymałość włókien jest wielokrotnie większa niż wytrzymałość matryc kompozytów polimerowych. Oznacza to, że dodatek włókien zwiększa wytrzymałość i sztywność kompozytu.

Tabela 5. Wybrane matryce polimerowe i włókna z ich wytrzymałością na rozciąganie i modułem sprężystości przy rozciąganiu

Surowiec		Moduł podłużny (GPa)	Wytrzymałość podłużna (MPa)
matryca	polipropylen	1,4	55
	poliamid	2,7	70
	żywica epoksydowa	2,4	60
napelniacz	włókna szklane E	2540	3500
	włókna węglowe	1860	2500
	włókna aramidowe	1450	2800

W przypadku oceny właściwości mechanicznych kompozytu modyfikowanego włóknami należy podkreślić, że wytrzymałość kompozytu nie jest obliczana na podstawie prawa mieszania, ale zależy od kolejności zerwania matrycy i włókien.

W przypadku, gdy wydłużenie przy zerwaniu matrycy jest większe niż wydłużenie włókien (przykład kompozytu utworzonego z żywicy epoksydowej i włókien węglowych), wytrzymałość na rozciąganie kompozytu zawierającego większą ilość włókien można wyrazić następująco [128]:

$$\sigma_c = \varphi_f \cdot \sigma_f + (1 - \varphi_f) \cdot \sigma'_m \quad (1)$$

gdzie:

$$\sigma'_m = E_m \cdot \varepsilon_f \quad (2)$$

gdzie: φ_f udział objętościowy włókien, σ_f naprężenie przy zerwaniu włókien, σ_m naprężenie przy zerwaniu matrycy, E_m moduł matrycy, ε_f odkształcenie przy zerwaniu włókien

W przypadku kompozytu, w którym wydłużenie przy zerwaniu włókien jest większe niż wydłużenie matrycy (przykład kompozytu zawierającego nienasyconą żywicę poliestrową i włókna szklane), wytrzymałość na rozciąganie wyznacza się z równania:

$$\sigma_c = \varphi_f \cdot \sigma_f \quad (3)$$

W obu powyższych przypadkach moduł wyliczany jest zależnie od tego w jaki sposób ułożone są włókna w matrycy kompozytu. W przypadku, gdy włókna ułożone są równolegle do kierunku działania naprężeń oblicza się moduł podłużny i podłużną wytrzymałość na rozciąganie. Moduł podłużny obliczany jest według następującego wzoru:

$$E_L = E_f \cdot \varphi_f + E_m \cdot (1 - \varphi_f) \quad (4)$$

gdzie: E_f moduł włókna, E_m moduł matrycy, a φ_f udział objętościowy włókien

Gdy naprężenia działają prostopadle do ułożenia włókien z czego oblicza się moduł poprzeczny i poprzeczną wytrzymałość. Moduł poprzeczny obliczany jest według następującego wzoru:

$$E_T = \frac{E_m \cdot E_f}{E_f(1-\varphi_f) + E_m \cdot \varphi_f} \quad (5)$$

W przypadku gdy włókna są ułożone chaotycznie w płaszczyźnie kompozytu moduł jest opisywany przez zależność:

$$E_c = \frac{3}{8} \cdot E_L + \frac{5}{8} \cdot E_T \quad (6)$$

Kompozyty epoksydowe modyfikowane włóknami mogą być przygotowane przy użyciu różnych technik produkcyjnych, jak:

- forma z gumy silikonowej; [133]
- metoda układania ręcznego, a następnie formowanie; [134]
- technika prasowania na gorąco; [135]
- mieszanie i formowanie; [136]
- formowanie ciśnieniowe; [137]
- metoda układania ręcznego, a następnie prasowanie hydrauliczne; [138]
- metoda układania ręcznego na sucho. [139]

Najpopularniejszymi włóknami sztucznymi stosowanymi w ostatnim czasie są włókna szklane, węglowe, aramidowe. Wszystkie te wzmocnienia mają niską gęstość, a tym samym zapewniają matrycy wyższą wytrzymałość i sztywność. Doskonały stosunek wytrzymałości/sztywności do masy kompozytów przypisuje się jednak niskiej gęstości włókien. Wszystkie włókna zachowują się podobnie jak materiały elastyczne aż do zerwania, przy czym włókna węglowe są znacznie sztywniejsze i lżejsze niż włókna szklane. To z kolei sprawia, że są one preferowane w wielu zastosowaniach wymagających wysokiej wydajności. Wiele jest prac opisujących wytwarzanie i właściwości kompozytów epoksydowych wzmocnionych włóknami sztucznymi. Poniżej przedstawiono wyniki kilku prac. Skupiono się na porównaniu właściwości kompozytów wzmocnionych różnymi rodzajami włókien.

Khan wraz z zespołem [140] porównali właściwości termiczne i mechaniczne kompozytów epoksydowych modyfikowanych włóknami szklanymi i włóknami węglowymi. Kompozyty / laminaty z włókna węglowego / epoksydowego (CFE) i włókna szklanego / epoksydowego (GFE) o grubości 1,5 mm przygotowano techniką ręcznego układania. Stosunek wagowy włókien i epoksydów do przygotowania CFE i GFE wynosił 40:60, 50:50 i 60:40. Właściwości termiczne kompozytów zbadano za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), natomiast właściwości mechaniczne zbadano pod względem wytrzymałości na rozciąganie i modułu Younga. Wytrzymałość na rozciąganie CFE została zwiększona do 840%,

950% i 1120% poprzez włączenie włókna węglowego o zawartości odpowiednio 40, 50 i 60%. Podczas gdy wzrost wytrzymałości na rozciąganie GFE o 160%, 170% i 197% odnotowano po dodaniu 40, 50 i 60% włókna szklanego. Temperatura zeszklenia (T_g) wzrosła z 71°C czystej żywicy epoksydowej do 110°C dla obu kompozytów epoksydowych. Ogólnie rzecz biorąc, właściwości CFE okazały się znacznie lepsze niż GFE.

Do podobnych wniosków doszedł zespół badawczy pod kierownictwem Saeeda Karimiego [141]. Zbadali oni właściwości mechaniczne frezowanych kompozytów epoksydowych wzmocnionych włóknami szklanymi typu E, S oraz włóknami węglowymi o wysokiej wytrzymałości. Najlepsze wyniki uzyskano dla odgazowanego i zmodyfikowanego frezowanego kompozytu wzmocnionego epoksydowym włóknem węglowym, który zwiększył wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie, moduł Younga i udarność odpowiednio o 12%, 17%, 19% i 27%.

Istotny wpływ na właściwości kompozytów ma kierunek ułożenia włókien. Para naukowców Eksi i Genel zbadali zachowanie mechaniczne kompozytu epoksydowego wzmocnionego włóknami jednokierunkowymi i tkanymi [142]. Do przygotowania próbek kompozytowych użyto włókien szklanych, aramidowych i węglowych oraz jednokierunkowych włókien szklanych i węglowych. W celu określenia właściwości mechanicznych kompozytów przeprowadzono próby rozciągania, ściskania i ścinania. Wyniki testów wykazały, że jednokierunkowe włókno węglowe wykazuje lepsze właściwości niż włókno szklane. Właściwości mechaniczne włókien jednokierunkowych o orientacji 0° są lepsze niż włókien jednokierunkowych o orientacji 90°. Właściwości mechaniczne kompozytów wzmocnionych włóknami aramidowymi są wyższe niż w przypadku włókien szklanych i węglowych, jeśli weźmie się pod uwagę tkane rodzaje włókien.

Dokładne porównanie właściwości kompozytów modyfikowanych różnymi rodzajami włókien syntetycznych przedstawił w swojej pracy zespół pod kierownictwem Prashanth. Spośród różnych rodzajów wzmocnień włóknami porównali włókno szklane typu E, włókno węglowe o niskim module sprężystości i włókno kevlarowe 149. Zgodnie z pozyskanymi danymi stwierdzili oni co następuje. Wytrzymałość na rozciąganie wszystkich przedstawionych typów włókien jest prawie podobna. Moduł rozciągania włókien węglowych jest stosunkowo wyższy w porównaniu do włókien szklanych i kevlarowych. Włókno węglowe jest bardzo dobrym przewodnikiem, podczas gdy kevlar i szkło nie są przewodnikami. Kevlar jest bardziej odporny na zmęczenie materiału, podczas gdy włókna węglowe i szklane są na nie w pewnym stopniu wrażliwe. Kevlar oferuje wysoką odporność na ścieranie, podczas gdy włókna węglowe i szklane są mniej odporne [143].

W ostatnich czasach coraz większą popularność zyskują włókna pochodzenia naturalnego. Spowodowane jest to coraz większym naciskiem na stosowanie tzw. materiałów bio i eko. Len, konopie, juta, sizal i bambus są najpopularniejszymi materiałami wzmacniającymi w biokompozytach, ponieważ są tanie, mają niską gęstość przy wysokiej wytrzymałości właściwej i sztywności oraz są łatwo dostępne.

Balaji z zespołem [144] badali zachowanie kompozytów epoksydowych wzmocnionych włóknem bananowym (0-20%). Badanie wykazało poprawę właściwości mechanicznych, takich jak wytrzymałość na rozciąganie, udurowienie i wytrzymałość na zginanie wraz ze wzrostem zawartości włókna bananowego do 15%. Inne badanie [145] nad kompozytami epoksydowymi wzmocnionymi włóknami bananowymi również wykazało, że wraz ze wzrostem zawartości wzmocnienia włóknami bananowymi, wytrzymałość na rozciąganie i twardość kompozytów wzrosła do pewnej zawartości wzmocnienia. Początkowo wzrost adhezji włókien i matrycy epoksydowej prowadzi do wzrostu wytrzymałości na rozciąganie kompozytów wzmacnianych włóknami naturalnymi, ponieważ może on przenosić obciążenie z powodu zwiększonego wiązania matrycy poprzez pokrycie całej powierzchni włókna [146]. Pogorszenie właściwości mechanicznych po wyznaczonej przez zespół ilości wzmocnienia wynika ze wzrostu porowatości spowodowanego słabym wiązaniem adhezyjnym między włóknem a żywicą epoksydową. Reddy z zespołem [147] przedstawili badania eksperymentalne z wykorzystaniem różnych włókien naturalnych (*Prosopis Juliflora*, *Abutilon Indicum* i *Tapsi*). Wytrzymałość na rozciąganie i zginanie kompozytów wzrosła wraz ze wzrostem obciążenia włóknami, ale przekroczeniu maks. (>20%) włókien, wytrzymałość spadła. Biswas [148] wykazał z kolei wzrost wytrzymałości na rozciąganie wytworzonych kompozytów wraz ze wzrostem długości włókien kokosowych.

Orientacja włókien również odgrywa ważną rolę w odniesieniu do wytrzymałości na rozciąganie. Badanie z różnymi obciążeniami włókien (30, 40 i 50%) i orientacjami (0°, 30°, 45° i 60°) zostało przeprowadzone przez Maharana i jego zespół [149]. Stwierdzili oni, że wytrzymałość na rozciąganie wzrosła, gdy obciążenie włókien zostało zwiększone z 30 do 40% ze względu na lepszą adhezję matrycy i włókien. Jednak dalszy wzrost obciążenia włókien (50%) obniżył wytrzymałość na rozciąganie z powodu zwiększonej ilości pustych przestrzeni wynikających z niewłaściwej adhezji matrycy i włókien. Hossain wraz ze współpracownikami [150] badali wpływ obciążenia włóknami w kompozycie epoksydowym z włóknami sosnowymi. Stwierdzili oni, że wytrzymałość na rozciąganie wzrastała do 10% włókna, a następnie malała. Przypisano to słabej adhezji włókien i matrycy przy wysokiej zawartości włókien.

Obróbka chemiczna włókien prowadzi również do poprawy właściwości kompozytów przy rozciąganiu. Obróbka plazmowa poprawiła adhezję międzyfazową poprzez zwiększenie hydrofobowości na powierzchni włókien i zwiększenie chropowatości powierzchni włókien [151]. Twardość nieobrobionych kompozytów bagassy i włókien poddanych działaniu 10% wodorotlenku sodu wykazała, że wytrzymałość na rozciąganie obrabianych kompozytów wzrosła, ale ich twardość spadła [152].

Wykazano, że obróbka alkaliami, obróbka silanem i obróbka izocyjanianem zwiększają wytrzymałość na rozciąganie kompozytów len/epoksyd. Włókna poddane działaniu 5% wodorotlenku sodu wykazywały wyższą wytrzymałość na rozciąganie, co przypisuje się lepszej gładkości powierzchni i interakcji chemicznej między matrycą a włóknem. Jednak zwiększanie stężenia wodorotlenku sodu zmniejsza wytrzymałość na rozciąganie, ponieważ włókna zaczynają ulegać degradacji [153]. Sakthivel i Ramesh [154] zbadali zastosowanie kompozytów wzmacnianych włóknami naturalnymi na bazie żywicy epoksydowej (włókna kokosowe, bananowe i sizalowe) w produkcji siedzeń samochodowych. Boopalan z zespołem [155] zbadali wpływ hybrydyzacji włókien juty i bananów (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 i 0/100%). Kompozyt hybrydowy z 50/50% włókien juty i bananów wykazał najlepszą wytrzymałość na rozciąganie ze względu na lepszą przyczepność włókien i żywicy epoksydowej.

Venkateshwaran i współpracownicy przeprowadzili badanie porównawcze pomiędzy kompozytami bananowo epoksydowymi poddanymi i niepoddanymi obróbce [156]. Udarność poddanych obróbce kompozytów bananowo epoksydowych wzrosła przy stężeniu 1% użytego wodorotlenku sodu. Punyamurthy wraz z zespołem [157] badali wpływ obciążenia włóknami (10, 20, 30, 40, 50 i 60%) oraz technik modyfikacji powierzchni, takich jak alkalia (6%), kwas akrylowy (1%), obróbka nadmanganianem (0,5%) i chlorkiem benzeno-diazoniowym na udarność kompozytu epoksydowego wzmocnionego abaką. Kompozyty epoksydowe z włóknami poddanymi działaniu chlorku benzeno-diazoniowego wykazały lepsze właściwości udarowościowe. Nieobrobione kompozyty włókniste wykazywały słabe właściwości udarowościowe, niezależnie od obciążenia włóknami. Obróbka chemiczna poprawiła adhezję włókno-matryca poprzez usunięcie składników nie celulozowych i dodanie grup hydroksylowych (O-H). Obciążenie włóknami na poziomie 40% wykazało lepszą dystrybucję w kompozycie matrycy, niski poziom pęknięć i lepsze przenoszenie obciążenia z włókna na matrycę.

Kompozyty epoksydowe wzmocnione włóknami kenaf i łykowymi mają większą wytrzymałość niż kompozyty z włóknami rdzeniowymi kenaf [158]. Wpływ długości włókien

na wytrzymałość na zginanie został zbadany przez zespół pod kierownictwem Biswas [159]. Stwierdzili oni, że wraz ze wzrostem długości włókien wzrasta wytrzymałość na zginanie. Maharana i inni [160] badali wpływ obciążenia i orientacji włókien. Stwierdzili, że wraz ze wzrostem zawartości włókien wzrasta wytrzymałość na zginanie. Natomiast gdy orientacja włókien wzrosła z 0° do 30°, wytrzymałość na zginanie spadła, ale przy dalszym wzroście (45°) orientacji włókien, wytrzymałość na zginanie wzrosła. Orientacja 45° okazała się optymalna dla wszystkich obciążeń włókien. Hossain z zespołem [161] badali wpływ obciążenia włóknami sosnowymi i stwierdzili, że wraz ze wzrostem obciążenia włóknami powyżej 10% wytrzymałość na zginanie zmniejszała się ze względu na wysoką zawartość celulozy i słabą przyczepność żywicy epoksydowej i włókien sosnowych. Xu z zespołem [162] zbadali kompozyt epoksydowy wzmocniony włóknami ramii wytworzony przy użyciu formowania infuzyjnego żywicy wspomaganego próżnią. Stwierdzili, że zagęszczanie na gorąco znacznie poprawia wytrzymałość mechaniczną kompozytów o tej samej zawartości włókien.

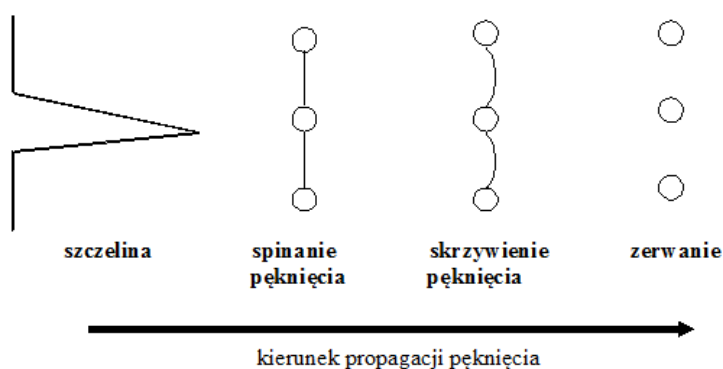
Kumar wraz z zespołem [163] zbadali wpływ obciążenia włóknami w kompozytach epoksydowych wzmocnionych pyłem drzewnym na wytrzymałość kompozytów na rozciąganie i zginanie. Kompozyty z 10-procentowym obciążeniem włóknami wykazywały lepsze właściwości mechaniczne (161% wzrost wytrzymałości na rozciąganie i 200% wzrost wytrzymałości na zginanie). W innym badaniu wykorzystującym technikę Taguchi, ten sam zespół [164] stwierdził, że prędkość testu wpływa na obciążenie i wytrzymałość na rozciąganie, podczas gdy na charakterystykę zginania największy wpływ ma obciążenie włóknami. Wynikało to z faktu, że podczas próby rozciągania obciążenie jest przykładane wzdłuż długości; w związku z tym włókna mają mniej czasu na orientację przy większej prędkości. Podczas gdy w przypadku próby zginania obciążenie jest przykładane wzdłuż grubości. Zhang ze współpracownikami [165] badali zachowanie mechaniczne kompozytów epoksydowych wzmocnionych włóknem bambusowym w odniesieniu do zawartości i długości włókien. Stwierdzili, że odporność kompozytów na pękanie i moduł zginania / zginania wzrastały monotonicznie wraz z długością i zawartością włókien.

3.2.2. Kompozyty epoksydowe modyfikowane cząstkami

Napełniacze wzmacniające są to obojętne środki pomocnicze pochodzenia naturalnego lub syntetycznego, które wprowadzone do polimerów w różnej postaci nie mieszają się jednorodnie z polimerem i tworzą odpowiednie kompozyty polimerowe, najczęściej o polepszonych właściwościach użytkowych. Przez zastosowanie napełniacza zwiększa się nie

tylko wytrzymałość matrycy polimerowej, a także twardość, odporność cieplna, ogniotrwałość, udarność, a ponadto ułatwione jest przetwórstwo i obniża się cena. Specjalne napełniacze mogą nadawać matrycy przewodnictwo elektryczne i cieplne, chronić przed polem elektromagnetycznym, radiacją, promieniami UV i drganiami akustycznymi, jak również mogą ułatwiać degradację biologiczną polimeru [166,167].

Mechanizm wzmocnienia materiału znany jest jako tzw. ang. *“crack pinning”*, a schematyczny przebieg propagacji pęknięcia przedstawiono na rys. 3. Zakłada się, że w kompozytach zawierających cząstki stałe, gdy pęknięcia zaczynają rozprasać się w środku żywicy, czoła pęknięcia zginają się pomiędzy cząstkami oraz zostają spinane do nich. Podczas początkowego etapu propagacji pęknięcia, obok stworzenia się nowej powierzchni, długość czoła pęknięcia zwiększa się z powodu zmiany jego kształtu pomiędzy spinanymi cząstkami. Więc długość pęknięcia zwiększa się i uważa się, że pęknięcia posiadają tzw. liniową energię pęknięcia. W rezultacie zwiększa się energia niezbędna do zerwania próbki.



Rysunek 3: Schematycznie przedstawiony przebieg propagacji pęknięcia

W zależności od pochodzenia rozróżnia się napełniacze: organiczne i nieorganiczne, naturalne i syntetyczne, proszkowe i włókniste. Natomiast ze względu na postać, w jakiej występują, napełniacze dzieli się na: proszkowe, włókniste, skrawkowe, wstęgowe, arkuszowe, kulkowe itp. [168].

Oddzielną grupę napełniaczy stanowią nanonapełniacze. Definiuje się je jako napełniacz, w którym przynajmniej jeden z wymiarów jest rzędu nanometra. W ostatnich latach rośnie liczba publikacji naukowych dotyczących tych związków. Dodając nanonapełniacz do matrycy polimerowej otrzymuje się nanokompozyty polimerowe, które wytwarza się na podstawie polimerów zarówno termoplastycznych jak i termoutwardzalnych. Drugim składnikiem są najczęściej substancje nieorganiczne, np.: krzemiany warstwowe różnego

rodzaju, również nanorurki, metale, rozmaite związki nieorganiczne oraz gazy (w tzw. nanopiankach polimerowych).

Najważniejszą zaletą nanokompozytów jest to, że osiągają znacznie większą odporność termiczną i mechaniczną, wytrzymałość na rozciąganie oraz moduł sprężystości w porównaniu do kompozytów konwencjonalnych. Oprócz rodzaju dodawanego nanonapełniacza ważna jest również jego ilość, która nie przekracza 5%. Oprócz wyżej wymienionych zalet obecność nanonapełniacza poprawia właściwości barierowe nanokompozytów. Nanokompozyty odznaczają się wysoką temperaturą ugięcia pod obciążeniem [169].

Spanoudakis i Young badali wpływ dodatku cząstek stałych sferycznych o różnych wymiarach (od 4,5 do 62 μm) na właściwości żywicy epoksydowej [170, 171]. Stwierdzili, że, wielkość cząstek ma wyraźny wpływ na współczynnik krytyczny intensywności naprężeń (K_C), energię pęknięcia (G_C) a ogólnie na proces inicjacji i propagacji pęknięcia. Największe wartości K_C otrzymano dla kompozytów zawierających największą ilość dużych cząstek. Natomiast nie odnotowano wpływu na moduł sprężystości kompozytów. Autorzy licznych publikacji również odnotowali, że obróbka powierzchni cząstek wykazała mały wpływ na moduł kompozytów. W związku z tym, że nie można zwiększać jednocześnie obu współczynników K_C i G_C zmniejszając zawartość cząstek. Duża wartość K_C jest potrzebna w przypadku, kiedy kompozyt ma wytrzymać duże naprężenie, natomiast w przypadku absorpcji duże ilości energii konieczna jest poprawa wartości współczynnika G_C . Decyduje o tym kierunek zastosowania kompozytu.

Srivastava i Shembekar zmodyfikowały żywicę epoksydową cząstkami, które skrótowo nazywają się *ang.* "fly-ash" będące różnymi substancjami chemicznymi (to znaczy: tlenki silikonu, glinu, wapnia, żelaza i magnezu) [172]. Stwierdzili, że energia powierzchniowa pęknięcia oraz wytrzymałość na zerwanie kompozytów osiągnęły maksymalne wartości przy dodaniu 6,5% zawartości cząstek. Natomiast moduł sprężystości wzrastał wraz z wzrostem zawartości tych cząstek. Autorzy pracy wnioskowali zatem, że wzrost ilości cząstek stałych powoduje poprawę modułu sprężystości a także energii pęknięcia kompozytu.

Wiele prac badawczych wskazuje, że wielkość cząstek przy stałej ich zawartości nie wykazuje wyraźnego wpływu na moduł kompozytu. Nakamura i wsp. uzyskali analogiczne wyniki z inną żywicą epoksydową zawierającą cząstki krzemionki o kątowym kształcie (*ang.* "angular-shaped silica") i średnicą od 2 do 47 μm [173, 174]. Wnioskowali, że poprawa udarności jest spowodowana przez zmniejszenie rozmiarów cząstek, a występujące w materiale defekty (drobne pęknięcia) prowadzą do inicjacji pęknięcia podczas pomiaru odporności na uderzenie. Trzeba zaznaczyć, że kształt cząstek gra ważną rolę w określaniu odporności na pęknięcie kompozytów. Rzeczywiście, kształt cząstek staje się

bardziej nieregularny wraz z wzrostem rozmiarów. Dlatego ci sami autorzy przeprowadzili badania nad właściwościami kompozytów zawierającymi cząstki sferyczne krzemionki o średnicy od 6 do 42 μm [175]. Wielkości naprężenia i odkształcenia przy zerwaniu oraz energii zużytej podczas uderzenia zwiększały się ze zmniejszaniem rozmiaru cząstek. Te wnioski były zgodne z wynikami dotyczącymi badań nad cząstkami o kształtach nieregularnych i przedstawiono je w pracy. Jednak trudno było jednoznacznie określić wpływ kształtu i rozmiaru na wyżej wymienione właściwości nanokompozytów z powodu aglomeracji cząstek. Wzrost modułu cząstek spowoduje zwiększenie modułu współczynnik krytyczny intensywności naprężeń kompozytu.

Z wyniki badań Moloneya i współpracowników dotyczących żywicy epoksydowej zmodyfikowanej krzemionką, uwodnionego tlenku glinu oraz karbidem silikonu o modułach kolejno 94, 320 i 469 GPa ukazują, że im większy moduł modyfikatora tym większy moduł i współczynnik krytyczny intensywności naprężeń (K_C) kompozytu [176]. W tej pracy stwierdzono, że wytrzymałość na zerwanie (ang. “tensile strength”) kompozytów zawierających 20% i 40% krzemionki było niższe od wytrzymałości żywicy niezmodyfikowanej. Natomiast kompozyt z 50% modyfikatora wykazywał tą samą wytrzymałość na rozciąganie jak żywica bez modyfikatora (około 78 MPa) ale moduł sprężystości zwiększał o ponad 400% w stosunku do modułu żywicy niezmodyfikowanej. Zmiana wielkości cząstek krzemionki (od 60 do 300 nm) przy stałej ilości napełniacza nie wykazała żadnego wpływu na moduł sprężystości lub K_C kompozytu. Natomiast odporność na zginanie (“*flexural strength*”) kompozytu z cząstkami o średnicy 60 nm była dwa razy większa niż kompozytu z cząstkami o średnicy 300 nm. Wartości współczynnika K_C żywicy zawierającej wymienionych modyfikatorów były wyraźnie większe niż K_C kompozytów z dolomitem o znacznie niższym module [177].

Sautereau i wsp. badali odporność zmęczeniową żywicy epoksydowej zawierającej różne ilości kulek szklanych o średnicy 8 nm i 40 nm [178]. Z tej pracy wynika, że dodatek kulek szklanych poprawia wyraźnie odporność żywicy na propagację pęknięcia. Poprawa ta jest związana z mechanizmem skrzywienia czoła pęknięcia (ang. “*crack front pinning*”) który jest przeważnie określony przez odległość między cząstkami modyfikatora. Oprócz tego faktu, również stwierdzono, że mała ilość kulek działająca jako inicjatory pęknięcia może w znacznym stopniu zmniejszać czas użytkowania kompozytów na bazie żywicy epoksydowej. Można wnioskować, że wzrost zawartości cząstek stałych powoduje zwiększanie modułu sprężystości i wytrzymałość na zerwanie kompozytów. W wielu pracach badawczych udowodniono, że

zmiana wymiarów cząstek stałych przy stałej ich zawartości nie ma wpływu na moduł sprężystości kompozytu

Z przeprowadzonych badań przez Lee i Yee [179-182] wynikało, że dodatek do czterech różnych żywic epoksydowych firmy Dow Chemicals (DER 332, DER 661, DER 664 i DER 667) kulek szklanych o różnych średnicach (3,3 mm, 24,4 i 27,9 mm) miał nieznaczny wpływ na współczynnik krytyczny propagacji pęknięcia (K_C) i moduł sprężystości matrycy polimerowej. Natomiast wymienione parametry wzrosły wraz z wzrostem zawartości kulek szklanych. Zaobserwowano również, że różnice we wskaźniku ciepła resztkowego pomiędzy matrycą polimerową i modyfikatorem może nie mieć wyraźnego wpływu na proces propagacji pęknięcia. Badania mikroskopowe ujawniły, że tzw. różnice we wskaźniku ciepła resztkowego może nie mieć tak istotnego wpływu na propagację pęknięcia.

Niedawno, Bakar i współ. w celu poprawy właściwości wytrzymałościowych zmodyfikowali żywicę epoksydową kaolinem [183]. Reakcje chemiczne zachodzące w otrzymanych kompozytach były monitorowane przy użyciu spektroskopii w podczerwieni (ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* - FTIR), natomiast do określenia temperatury zeszklenia (T_g) użyto różnicowej kalymetrii skaningowej (DSC). Zostały ocenione następujące właściwości mechaniczne udarność (metoda Izoda), wartość krytycznego współczynnika intensywności naprężeń (K_C) oraz właściwości wytrzymałościowe przy różnych zawartościach modyfikatora. Widma w podczerwieni wykazały istnienie reakcji chemicznej pomiędzy kaolinem a żywicą epoksydową. Obecność kaolinu spowodowała spadek T_g o około 10°C. Najlepsze właściwości osiągnięto dla zawartości kaolinu nie przekraczającej 10%. Moduł wzrósł liniowo od 1,85 do 2,7 GPa. Dwukrotny wzrost w udarności został uzyskany przez dodanie zaledwie 10% kaolinu w stosunku do niezmodyfikowanej żywicy. Wartość K_C wahała się od 0,91 do 2,63 MPa*m^{-1/2}.

3.2.3. Kompozyty epoksydowe modyfikowane cząstkami gumowymi

Cząsteczki gumy są dobrze znanymi środkami wzmacniającymi polimery, zwłaszcza żywice epoksydowe [184]. Modyfikatory gumowe są stosowane w postaci reaktywnych oligomerów (np, karboksylowany butadien-akrylonitryl, aminowany butadien-akrylonitryl itp.) [185,186], wstępnie uformowanych cząstek [187,188], kopolimerów blokowych [189-192], i kompleksów jonomerów blokowych [193,194]. Bagheri wraz z zespołem badawczym [184] dokonali kompleksowego przeglądu literatury dotyczącej epoksydów utwardzanych gumą przy użyciu cząstek o rozmiarach nano lub mikro. Skupili się oni na wpływie efektywnych

parametrów, takich jak plastyczność matrycy, zawartość modyfikatora, morfologia, odporność na kawitację i interfejs na odporność na pękanie żywic epoksydowych.

Mikrocząstki gumy mogą nadawać wyższe, podobne lub niższe wartości K_C w epoksydach do 10%. Ich udziału w kompozycie niż nanocząstki gumy. Zależy to od rodzaju żywicy epoksydowej i modyfikatora (gumy), stężenia fazy gumowej i właściwości matrycy. Powyżej 10% zawartości, mikrocząstki gumy nie zwiększają odporności na pękanie i udarności, ponieważ albo pozostaje on na stałym poziomie, albo spada. W związku z tym efekt „nano” ze względu na nanorozmiar cząstek gumy jest wyraźnie widoczny powyżej 10%. Ponieważ wiele stosowanych modyfikatorów gumy, takich jak cząstki typu core-shell lub kopolimery blokowe, składa się zarówno z fazy gumowej, jak i szklistej. Ważne jest, aby zdać sobie sprawę, że rzeczywista zawartość gumy jest mniejsza niż podana wartość nominalna przy interpretacji efektu „nano”. Jednak rola fazy szklistej we wzmacnianiu nie została zbadana. Faza szklista kontroluje dyspersję cząstek gumy z powłoką rdzeniową i cząstek gumy z samoorganizujących się kopolimerów blokowych. Uważa się również, że faza szklista może przyczyniać się do ustabilizowania wzrostu pustych przestrzeni w polimerze matrycy, choć nie zostało to jeszcze udowodnione. Niedawna analiza przeprowadzona przez Williamsa [195] wykazała istnienie efektu „nano-wzmocnienia” w polimerach zawierających cząstki mniejsze niż 50 nm. Analiza przewiduje bardziej znaczący efekt wzmocnienia dla bardzo małych (10 nm) cząstek. Wykazano, że dobra dyspersja cząstek i wysoka plastyczność matrycy są kluczowymi czynnikami dla uzyskania wysokiej odporności na pękanie w kompozytach nanocząstek/polimeru, ale nie są tak ważne dla kompozytów mikrocząstek/polimeru [195]. Co ciekawe, sugeruje się, że kawitacja występuje w mikronowych cząstkach gumy (2 μ m), ale debonding występuje w przypadku nanocząstek gumy (50 nm). Niezależnie od kawitacji i debondingu, głównym procesem wzmacniania w modelu Williamsa jest wzrost pustek plastycznych, który ignoruje plastyczne ścinanie matrycy i inne potencjalne mechanizmy.

W skali mikronowej morfologia jest ważnym czynnikiem wpływającym na hartowanie gumy w epoksydach [184]. Bagheri z zespołem dokonali przeglądu zależności odporności na pękanie od morfologii modyfikatorów gumy w skali mikro. Wykazali oni, że epoksydy modyfikowane gumą o morfologii współciągłej zapewniają wyższą odporność na pękanie w porównaniu z podobnymi mieszkankami zawierającymi jednolitą, izolowaną morfologię. Podobnie, w skali nano wykazano, że nanostrukturalne epoksydy z micelami przypominającymi robaki są twardsze niż epoksydy z micelami kulistymi. Można dodać, że nawet w przypadku tej samej morfologii (micelle ślimakowe lub sferyczne), skuteczność

wzmocnienia zależy od wielkości cząstek, a nano- nie zawsze jest lepsza niż mikronowa lub submikronowa guma.

Mechanizmy wzmacniania nanocząstek gumy i kompozytów epoksydowych badano przy użyciu technik mikroskopowych [189,196-198] ujawniając nanokawitację cząstek gumy towarzyszącą odkształceniu plastycznemu matrycy (tj. ścinaniu i wzrostowi pustek plastycznych) jako skuteczny sposób rozpraszania energii. Ilościowe szacunki wytrzymałości nano-gumy (100 nm)/epoksydu oparte na mechanizmach wzmacniania ścinania matrycy i wzrostu pustek plastycznych dobrze zgadzają się z danymi eksperymentalnymi [199]. Trzeba zauważyć, że obserwacja kawitacji wyraźnie zaprzecza teoretycznej analizie Williamsa, że w nano-cząstkach gumy występuje tylko debonding. W przypadku kopolimerów blokowych i jonomerowych nanostrukturalnych żywic epoksydowych, kawitacja i odspajanie cząstek gumy, stępienie wierzchołka pęknięcia, ograniczone ścinanie i mostkowanie cząstek przypominających robaki w szczelinie pęknięcia stwierdzono w żywicy epoksydowej o wysokiej temperaturze zeszklenia, wypełnionej 5% miceli gumowych [189]. Mechanizmy te nie mogą być uwzględnione w modelu Williamsa [195] i do tej pory nie przeprowadzono teoretycznego modelowania całkowitej wytrzymałości tych modyfikowanych gumą nanostrukturalnych żywic epoksydowych.

3.2.4. Kompozyty epoksydowe modyfikowane poliuretanem

Poliuretan (PU) jest powszechnie stosowanym polimerem do budowy struktur interpenetrating polymer networks (IPN) lub semi interpenetrating polymer networks SIPN w matrycy epoksydowej. W 1974 roku Frisch po raz pierwszy opisał modyfikację epoksydu (EP) za pomocą poliuretanu (PU) w celu utworzenia struktury IPN. Od tego czasu EP modyfikowany PU przyciągnął wiele uwagi [200]. Jednak pewne wady PU ograniczają jego zastosowanie w modyfikacji żywicy epoksydowej:

- warunki przechowywania są trudne ze względu na wysoką reaktywność izocyjanianu;
- ilość poliuretanu do modyfikacji EP jest ograniczona ze względu na wysoką lepkość i łatwe samoutwardzanie przy wysokiej zawartości;
- podczas syntezy poliuretanów i przygotowania modyfikowanych żywic epoksydowych często wymagane są rozpuszczalniki organiczne, które są szkodliwe dla ludzi i mogą zanieczyszczać wodę, powietrze, glebę itp. [201].

Chen i współpracownicy zsyntetyzowali poliuretan zakończony żywicą epoksydową i zbadali jego właściwości [202]. Li wraz z zespołem badali wpływ takiego poliuretanu o różnych strukturach segmentów miękkich na wytrzymałość żywicy epoksydowej. Wyniki wykazały, że polieter zakończony hydroksylem jako miękki segment poliuretanu, może znacznie zwiększyć wytrzymałość żywicy epoksydowej. Nie przeprowadzono jednak badań dotyczących różnicy między żywicami epoksydowymi modyfikowanymi epoksydowanym poliuretanem, a typowymi żywicami epoksydowymi modyfikowanymi poliuretanem zakończonym izocyjanianem, aby wykazać, że końcowe epoksydowanie poliuretanu jest skuteczną metodą rozwiązywania problemów konwencjonalnych żywic epoksydowych modyfikowanych poliuretanem.

Harani wraz z zespołem [203] zmodyfikowali żywicę epoksydową przy użyciu prepolimeru poliuretanowego na bazie poliestru zakończonego hydroksylem. Udowodnili oni, że poliuretan zakończony izocyjanianem reaguje z żywicą epoksydową, co prowadzi do znacznej poprawy odporności na pękanie. Co więcej, zastosowanie przedłużacza łańcucha z prepolimerem poliuretanowym spowodowało siedmiokrotny wzrost udarności i prawie dwukrotny wzrost współczynnika intensywności naprężeń krytycznych w porównaniu z niezmodyfikowaną żywicą epoksydową.

Raymond i Bui [204] zmodyfikowali żywicę epoksydową stosując prepolimery uretanowe na bazie diizocyjanianu toluenu i oleju rycynowego o stosunku molowym NCO/OH równym 1,5. Epoksyd był sieciowany 2,4,6-tris(dimetyloaminometylo)fenolem. Badania potwierdziły występowanie reakcji chemicznych między grupami izocyjanianowymi fazy PU i grupami hydroksylowymi matrycy epoksydowej, co skutkowało zwiększeniem odporności termicznej i wytrzymałości na rozciąganie. Ich wyniki nie wykazały jednak wzrostu odporności na uderzenia. Co więcej, testy termomechaniczne wykazały, że pik temperatury zeszklenia mieszanin został przesunięty w kierunku niższych temperatur wraz ze wzrostem zawartości poliuretanu. W celu dalszego zwiększenia poziomu reakcji między żywicą epoksydową, a poliuretanem, wymagane jest zastosowanie poliuretanu zawierającego grupy reaktywne. Na przykład Wang i Chen [205] zmodyfikowali eter diglicydyłowy bisfenolu A za pomocą prepolimeru poliuretanowego zakończonego aromatycznymi grupami aminowymi oraz grupami hydroksylowymi fenolu. Stwierdzili, że żywica epoksydowa modyfikowana poliuretanem z grupami hydroksylowymi fenolu wykazuje lepsze właściwości wytrzymałościowe i wyższą temperaturę zeszklenia niż żywica epoksydowa zawierająca poliuretan z grupami aminowymi.

Li i Mao [206] stwierdzili, że kompozyty zawierające 20 ÷ 30% poliuretanu mają lepsze naprężenie przy zerwaniu, odkształcenie przy zerwaniu, moduł Younga i stabilność termiczną bez poprawy udarności. Wyjaśnili oni, że ich odkrycia są wynikiem fizycznego splątania łańcuchów polimerowych i słabej dyspersji poliuretanu w matrycy żywicy epoksydowej. W swojej pracy zaś Sung i Wu [207] zbadali dynamiczne właściwości mechaniczne sieci epoksydowych polimerów szczepionych poliuretanem. Ich wyniki wykazały, że wytrzymałość na rozciąganie wzrasta wraz ze wzrostem zawartości PU, osiągając maksymalną wartość przy 20% PU. Obszar, w którym materiał był w fazie zeszklenia został poszerzony. Zmianie ulegał również stopień separacji faz.

Chen wraz z zespołem [208] zmieszali glikol polipropylenowy, diizocyjanian toluenu i 1,4-butanodiol z eterem diglicydyłowym bisfenolu A i kaprylanem cyny (jako katalizatorem) w celu otrzymania sieci epoksydowo-poliuretanowych poprzez polimeryzację czołową. W wyniku reakcji otrzymano stabilną żywicę epoksydową połączoną łańcuchem poliuretanowym z końcowymi grupami oksiranowymi, które mogą reagować ze środkiem utwardzającym. Analiza struktury sieci zsyntetyzowanej metodą polimeryzacji frontальной wykazała takie same właściwości jak sieci zsyntetyzowanej metodą polimeryzacji wsadowej. Co więcej, potwierdzono, że metoda polimeryzacji frontальной wymaga znacznie krótszego czasu i mniejszego nakładu energii.

Niedawno Bakar i jego zespół [209] zbadali wpływ PU o różnym indeksie izocyjanianowym na właściwości mechaniczne i termiczne EP. Maksymalna poprawa odporności na pękanie została osiągnięta w przypadku PU o najwyższym indeksie izocyjanianu. Ponadto zmniejszył się moduł sprężystości, co sugeruje zmiękczenie kompozycji na bazie żywic epoksydowych. Widma w podczerwieni wykazały, że istnienie wolnych grup izocyjanianowych prowadzi do procesu szczepienia między modyfikatorem a matrycą, wyjaśniając hartowanie tej ostatniej.

Jednak tylko w kilku artykułach zbadano właściwości i morfologię kompozytów na bazie żywicy epoksydowej i poliuretanu na bazie innych diizocyjanianów, takich jak diizocyjanian 4,4'-difenylometanu lub diizocyjanian 1,6-heksanu. Seria IPN na bazie EP i PU została przygotowana i scharakteryzowana przez Cristea i jej zespół [210]. Zsyntetyzowali oni PU z poli(adypinianu etylenu) diolu, diizocyjanianu metylenu i glikolu butylenowego. Zbadali oni właściwości tłumiące otrzymanych IPN i stwierdzili, że warunki obróbki cieplnej znacząco wpłynęły na właściwości lepkosprężyste mieszanek. Ponadto zaobserwowano słabe zmiękczenie i zakończenie sieciowania po zwiększeniu temperatury. Wang i Jia [211] zmodyfikowali eter diglicydyłowy bisfenolu A poliolem usieciowanym PU. Wykazali oni, że

stabilność termiczna przygotowanych IPN-ów zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości szczepionego PU, a wytrzymałość na rozciąganie i udarność osiągają maksymalne wartości przy 10% zawartości modyfikatora polimerowego. Shi i jej zespół [212] zbadali morfologię i właściwości tłumiące za pomocą dynamicznej analizy mechanicznej (DMA) zsyntetyzowanych mieszanek PU/EP. Analiza DMA wykazała, że dodatek PU do EP obniżył temperaturę zeszklenia matrycy polimerowej.

Natarajan i Anu przygotowali mieszaninę PU/EP do zastosowania jako matryca nanokompozytów polimerowych [213]. Uzyskane wyniki wykazały, że dodatek PU na bazie diizocyjanianu metylenu doprowadził do znacznej poprawy właściwości mechanicznych EP niż w przypadku diizocyjanianu toluenu. Co więcej, analizy w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) i różnicowej kalorymetrii skaningowej potwierdziły istnienie wiązań chemicznych między grupami hydroksylowymi EP i grupami izocyjanianowymi PU. Pan wraz z zespołem [214] badali wpływ PU na bazie MDI i HMDI na stabilność termiczną EP. Wykazano, że temperatura zeszklenia i stabilność termiczna zmniejszały się wraz ze wzrostem zawartości PU. Jednak EP modyfikowany PU wykazywał lepszą wytrzymałość na rozciąganie i ścinanie. Patel z zespołem badawczym [215] scharakteryzowali strukturę i właściwości mieszanek opartych na EP i PU syntetyzowanych z różnych diizocyjanianów (diizocyjanian toluenu, diizocyjanian izoforonu i HMDI). Udarność i wydłużenie przy zerwaniu mieszanek zawierających HMDI były najwyższe w porównaniu z pierwotną matrycą EP. Jednakże Ong i współpracownicy w swojej pracy [216] zmodyfikowali EP alifatycznym PU syntetyzowanym z glikolu polietylenowego i HMDI. Utwardzana aminą kompozycja epoksydowa zawierająca 5 phr PU wykazywała zwiększoną stabilność termiczną, wytrzymałość na zginanie, moduł sprężystości i siłę adhezji.

Również w przypadku poliuretanów widoczny jest trend poszukiwania wyrobów biodegradowalnych lub otrzymanych z surowców pochodzenia naturalnego. Zhang z zespołem badawczym przedstawili łatwą i ekologiczną metodę przygotowania żywic epoksydowych modyfikowanych poliuretanem epoksydowym o różnej jego zawartości. Stwierdzono, że wytrzymałość żywicy epoksydowej uległa znacznej poprawie po dodaniu epoksydowego poliuretanu. Gdy zawartość modyfikatora wynosiła 30%, wydłużenie przy zerwaniu i wytrzymałość uległy poprawie odpowiednio o 358,36% i 73,56%. Dla porównania, efekt wzmocnienia epoksydowym poliuretanem przewyższał efekt wzmocnienia termoplastycznym poliuretanem. Co więcej, wysoka zawartość poliuretanu epoksydowego nie obniżyła znacząco temperatury zeszklenia i miała niewielki wpływ na stabilność termiczną żywicy epoksydowej [217].

Należy wspomnieć, że większość opublikowanych prac opisuje modyfikację epoksydów poliuretanami syntetyzowanymi z diizocyjanianu toluenu i wybranych polioli lub bardzo specyficznymi rodzajami poliuretanów otrzymywanych ze związków naturalnych, na przykład z oleju rycynowego. Istnieje jednak tylko kilka artykułów dotyczących poliuretanów na bazie diizocyjanianu metylenu.

Ogólnie rzecz biorąc, systemy poliuretanowo-epoksydowe mogą tworzyć kilka rodzajów struktur IPN w zależności od grup reaktywnych występujących w łańcuchach polimerowych, co prowadzi do różnych poziomów poprawy właściwości mechanicznych i termicznych. Brakuje jednak informacji na temat zależności między strukturą poliuretanu a właściwościami mechanicznymi kompozytów epoksydowych.

3.2.5. Kompozyty epoksydowe modyfikowane nanonapełniaczami

Nanocząstki mineralne

W przypadku nanokompozytów polimerowych najpopularniejszymi napełniaczami z klasy minerałów są krzemiany warstwowe, które czasami nazywane są nanoglinami, w szczególności montmorylonit (MMT). Struktura jego sieci krystalicznej jest taka, że może on adsorbować różne jony (głównie kationy) i pęcznieć w cieczach polarnych dzięki ich penetracji do przestrzeni międzywarstwowej [219].

W skali nanometrowej MMT składa się z trójwarstwowych stosów o grubości 0,7 nm i długości, i szerokości kilkuset nanometrów. Na poziomie mikronów stosy te łączą się w cząstki pierwotne o odległości międzywarstwowej około 1,35 nm. Na wyższym poziomie tworzą one agregaty. Podczas tworzenia nanokompozytów, stosy powinny być złuszczone, aby osiągnąć wysoki obszar kontaktu z matrycą. Aby ułatwić eksfoliację, powierzchnię stosów należy poddać obróbce w celu zmiany ich hydrofilowego charakteru na hydrofobowy, ponieważ hydrofilowy charakter powierzchni krzemianu utrudnia dyspersję MMT. Neutralne związki organiczne mogą tworzyć kompleksy z kationami międzywarstwowymi: na przykład alkiloaminy są przekształcane w kationy alkiloamoniove. Te właściwości MMT wpływają na kinetykę tworzenia nanokompozytów epoksydowych.

W latach 90, zespół badawczy firmy Toyota otrzymał nowatorski jak na swoje czasy kompozyt o nanostrukturze (nazwany *nanokompozytem*) z poliamidu 6 i montmorylonitu (*organophilic layered silicate*). Krzemiany warstwowe, a w tym montmorylonit (MMT), stanowią najczęściej wykorzystywaną grupę napełniaczy stosowanych do otrzymywania nanokompozytów polimerowych. Nowy materiał zawierający małą zawartość napełniacza

(4%), w stosunku do stosowanej matrycy wykazał ogromne polepszenie właściwości mechanicznych i barierowych oraz temperatury ugięcia pod obciążeniem.

Dzięki pracom Yasimin i jej zespołu zbadany został wpływ wzmocnienia nanoglinką w ilości 1-10% na kompozyty epoksydowe [218]. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości gliny, wydłużenie przy zerwaniu zmniejszało się, a moduł kompozytów stale wzrastał. Tak więc 80% wzrost uzyskano przy 10%. Zwiększony moduł sprężystości przypisano złuszczeniu i dobrej dystrybucji nanoglinki, co skutkuje lepszą adhezją międzyfazową, która utrudnia ruch łańcuchów polimerowych w warunkach obciążenia. Stwierdzono, że rozmieszczenie płytek gliny i kierunek łańcuchów polimerowych względem kierunku obciążenia determinuje efekty wzmocnienia. Po zmieszaniu nanoglinki z żywicą epoksydową zaobserwowano, że moduł żywicy epoksydowej/glinki poprawiał się liniowo po dodaniu glinki, a dla dodatku 5% zaobserwowano 40% poprawę modułu [219]. Podobną tendencję modułu odnotowano podczas prac zespołu prowadzonego przez Kinloch [220]. Zbadano wpływ glinokrzemianu do 5% na żywicę epoksydową [221] i wykazano, że dla 3% nanonapełniaczy wytrzymałość na zginanie wzrosła o 13%, a dla 5% udarność wzrosła o 23%. Ogólnie rzecz biorąc, wysokie poziomy dodatku glinokrzemianu były wymagane, aby uzyskać znaczny wzrost wytrzymałości. Badanie wpływu nanoglinki do 5% na wydajność polimeru epoksydowego zostało zgłoszone i osiągnęło wzrost o 12,5% i 13,3% w modułach rozciągania i zginania [222]. Wzrost ten przypisano przenoszeniu obciążenia między matrycą a gliną, mającą wyższy moduł w porównaniu do zwykłej żywicy epoksydowej. Do 4% zawartości modyfikatora zwiększa się moduł. Dalsze dodawanie modyfikatora prowadzi do niewłaściwej dyspersji, powodując aglomeracje, co skutkuje zwiększoną lepkością mieszaniny i prawdopodobnym tworzeniem pułapek powietrznych i intensyfikacją mikropęcherzyków. W ten sposób podczas testu aglomeracje i mikropęcherzyki zwiększają koncentrację naprężeń i prowadzą do przedwczesnego uszkodzenia próbki. Zidentyfikowano również zależność odkształcenia przy zniszczeniu od interakcji między warstwami epoksydowymi i gliniastymi. Al-Qadhi z zespołem przeprowadzili próbę rozciągania na kompozytach epoksyd-nanoglinka z dodatkiem nanonapełniacza w ilości 1-10% [223]. Wytrzymałość na rozciąganie wzrosła o 7% dla 1% gliny i spadła powyżej 2% udziału tego modyfikatora. Podobne tendencje stwierdzono w trakcie badań prowadzonych przez zespół badaczy pod kierownictwem Xidas [224]. Dodatek nanoglinki spowodował również liniowy spadek odkształcenia przy uszkodzeniu wraz ze wzrostem do 5%. Zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie i odkształcenia przy uszkodzeniu powyżej 1% przypisano wzrostowi liczby i wielkości splecionych aglomeratów gliny. Działały one jako akumulatory naprężeń, powodując zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie

i odkształcenia przy uszkodzeniu. W ten sposób aglomerowane klastry glinki były preferowanymi obszarami inicjacji pęknięć, co skutkowało wczesnym uszkodzeniem. Ponieważ nanonapełniacz ma wyższy moduł sprężystości niż czysta żywica epoksydowa, istnieje duże prawdopodobieństwo koncentracji naprężeń na granicy faz. W związku z tym, podczas gdy próbki były poddawane testom rozciągania, pęknięcia mogą rozpocząć się w tych słabych obszarach, powodując uszkodzenie przy niższej wytrzymałości i niższych odkształceniach przy uszkodzeniu. Jedną z przyczyn takiej redukcji była trudność w odpowiednim odgazowaniu ze względu na zwiększoną lepkość mieszaniny przy wysokich poziomach nanonapełniacza (5 do 10%), co prowadzi do inicjacji pęknięcia. Wang i Ha zaobserwowali, że dla zawartości nanoglinki do 5%, moduł rósł liniowo, a następnie uległ spłaszczeniu [225,226]. Zwiększenie modułu sprężystości przypisano drobnemu rozsunięciu nanowarstw glinki. Ograniczało to ruch łańcuchów polimerowych podczas obciążenia, a także przyczyniało się do lepszej adhezji międzyfazowej. Tak więc zmniejszenie odkształcenia przy uszkodzeniu i poprawa modułu sprężystości są standardowymi cechami nanokompozytów polimerowo-glinkowych. Osiągnięto 20% wzrost modułu sprężystości przy rozciąganiu (3%). W przypadku nanokompozytów mieszanych ultradźwiękowo [218], wielkość eksfoliacji nanopłytek o dużym współczynniku kształtu i większe wiązanie eksfoliowanej/interkalowanej nanoglinki z żywicą epoksydową spowodowały wyraźny wzrost sztywności. Stwierdzono, że gdy submikronowe cząstki są jednorodnie rozproszone, interkalacja przyczynia się do dalszego wpływu na sztywność. Wartości wytrzymałości na rozciąganie pozostały prawie niezmiennione. Założono, że nanoglinki istniejące w żywicy epoksydowej działają jako podnośniki naprężeń, co powoduje, że kompozyt pęka przy znacznie niższych obciążeniach [227]. Odkształcenie przy uszkodzeniu znacznie zmniejszyło się po dodaniu nanoglinki. Zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia miało wynikać z efektu kruchości zainicjowanego przez sztywniejsze cząstki nanoglinki [227]. Porównano właściwości zwykłej żywicy epoksydowej i kompozytów epoksydowych zawierających 3% nanoglinki, które zostały przygotowane przy użyciu sonikacji i metod mieszania mechanicznego, co spowodowało zwiększenie modułu sprężystości kompozytu [228]. Poprawę tę można wyjaśnić efektem usztywnienia nanonapełniaczy, które dzieliły częściowe obciążenie i jednocześnie ograniczały ruch łańcuchów polimerowych poprzez przenoszenie naprężeń, a tym samym torując drogę do uszkodzenia deformacji przez ścinanie. Naprężenia wewnętrzne wywołane różnymi szybkościami utwardzania w matrycy epoksydowej i na granicy faz epoksyd-krzemiany zmniejszały wytrzymałość nanokompozytów na rozciąganie [229]. Epoksyd/MMT przygotowany przy użyciu ultradźwięków wykazał lepsze właściwości rozciągające

w przeciwieństwie do tego wytworzonego w procesie mieszania mechanicznego, co przyczyniło się do zwiększenia współczynnika kształtu rozłożonych warstw gliny. Zbadano wzmacniający wpływ zmodyfikowanej gliny z rybim kwasem dezoksyrybonukleinowym (D-clay) i nanomerową organogliną (M-clay) na właściwości kompozytów epoksydowych w ilości 2,5% i 5%. Godne uwagi zwiększenie odporności na pękanie, wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości kompozytów epoksydowych odpowiednio o 26%, 14% i 6% uzyskano po dodaniu glinki D w ilości 2,5%. Zauważono, że dodatek D-glinki do żywicy epoksydowej spowodował znaczny wzrost właściwości w porównaniu z dodatkiem M-glinki. Zjawisko to było wynikiem ulepszonego wiązania międzyfazowego glina-matryca, lepszej dyspersji i lepszej roli D-glinki w pochłanianiu energii pękania poprzez kilka mechanizmów, takich jak zatrzymywanie pęknięć i odchylenie pęknięć.

Nanocząstki izotropiczne

Izotropowy oznacza materiał o identycznych właściwościach niezależnie od tego w jakim kierunku działa naprężenie na materiał. W poniższej części pracy opisano nanonapełniacze, głównie o kształcie kulistym, w których średnica nanocząstki jest uważana za jeden wymiar.

Najpopularniejszym tego typu wzmocnieniem są nanocząstki dwutlenku tytanu o wielkości 32 nm. Zespół badawczy pod kierownictwem Wetzela odnotował zwiększenie modułu sprężystości i % wydłużenia odnotowano na poziomie 10%. Nanocząsteczek tlenku tytanu. Nanokompozyt epoksydowy wykazywał % wydłużenie o około 15% wyższe niż zwykła żywica epoksydowa. Nanokompozyty epoksydowe przygotowano przez wzmocnienie różnymi ilościami nanotlenku glinu (13 nm) do 10%. i zbadano jego wpływ na właściwości mechaniczne [230]. Badania wpływu nanocząstek tlenku glinu na żywicę epoksydową wykazały ich zdolność do zwiększania sztywności i energii uderzenia. Odnotowano znaczenie wytrzymałości i sztywności interfejsu między polimerem epoksydowym a nanonapełniaczem oraz jakości dyspersji nanonapełniacza. Nanokompozyty epoksydowe wytworzone przez Xian wraz z zespołem zbadano pod kątem właściwości mechanicznych, a konkretnie odporności na zginanie i udarność [231]. Wyniki testów mechanicznych wykazały, że wprowadzenie 4% objętości tlenku tytanu poprawiło zarówno udarność, jak i wytrzymałość na zginanie odpowiednio o 50% i 13% w porównaniu z czystą żywicą epoksydową. Stwierdzono, że cząstki nanotlenku są w stanie blokować i odchyłać propagację pęknięć w kompozycie. Wzmacniające działanie nanocząstek tlenku tytanu (5-40 nm) potwierdził także podczas swoich badań

Chatterjee wraz z zespołem. Stwierdzili oni wzrost modułu sprężystości przy rozciąganiu i modułu sprężystości przy zginaniu dla nanotlenku o wielkości 5 nm i zawartości w mieszaninie 1% [232]. Al-Turaif przeprowadził badania wzmocnienia żywicy nanocząstkami tlenku tytanu o różnych rozmiarach (17 nm, 50 nm i 220 nm) i przy różnych poziomach dodatku (1%, 3%, 5% i 10%) [219]. Wyniki wskazały na intensyfikację właściwości kompozytów epoksydowych w wyniku dodania niewielkiej frakcji cząstek. Maksymalną wytrzymałość na rozciąganie osiągnięto przy 3%, natomiast na zginanie przy 1%. Ustalono, że ilość istniejących cząstek i ich rozmiar zmieniają jakość interfejsu i ostatecznie wpływają na deformację matrycy. Stwierdzono, że cząstki o mniejszym rozmiarze dają lepsze właściwości niż większe.

Opisano wzmacniający wpływ różnych zawartości nanonapełniaczy dwutlenku tytanu na żywicę epoksydową [233]. Wzmocnienie nanocząstkami poprawiło właściwości kompozytu epoksydowego przy rozciąganiu. Zaobserwowano poprawę modułu sprężystości o 48% przy 10% objętości i wytrzymałości o około 10% przy 6% udziału objętościowego. Odkształcenie przy zniszczeniu kompozytów wykazywało liniowy trend wzrostu wraz ze wzrostem zawartości cząstek. Te efekty wzmacniające przypisuje się obecności nanonapełniaczy w żywicy epoksydowej, co prowadzi do rozpraszania energii poprzez różne mechanizmy, takie jak ugięcie pęknięcia, zakleszczenie pęknięcia w cząstce lub ścinanie matrycy. Sferyczne nanocząstki tlenku tytanu (10 nm) jako wzmocnienie nanokompozytów epoksydowych przygotowano przy użyciu techniki dyspersji ultradźwiękowej z różnymi poziomami dodatku napełniaczy do 10% [234]. Maksymalny wzrost wytrzymałości na zginanie o 18% i modułu zginania o 27% zaobserwowano przy poziomie dodatku 10%. Maksymalny odnotowany wzrost udarność wynosił do 76% przy 2% nanonapełniacza. Nanocząstki tlenku tytanu zostały rozmieszczone w jednorodny sposób, co doprowadziło do powstania mechanizmów hartowania, takich jak ścinanie, pęknięcia spowodowane przez nanocząstki i odspajanie cząstek.

Nanocząstki węglowe

W dziedzinie kompozytów polimerowych naukowcy odkryli nanowłókna węglowe jako obiecujący materiał nanocząsteczkowy poprawiający właściwości materiału matrycy polimerowej. Ze względu na niską gęstość, wysoką wytrzymałość, wysoki moduł sprężystości, stabilność termiczną, wysoką przewodność, duży współczynnik kształtu, dużą powierzchnię i minimalną liczbę defektów nanowłókna węglowe są szeroko badane jako wzmocnienie

matryc polimerowych. Bal wraz z zespołem [235,236] zbadał wpływ nanowłókien węglowych (CNF) na właściwości mechaniczne i elektryczne kompozytów epoksydowych. Nanokompozyty epoksydowe przygotowano przy użyciu ultradźwięków, przy zawartości CNF wynoszącym 0,5%, 0,75% i 1%. Wyniki pokazały, że włączenie CNF do matrycy epoksydowej poprawia jej właściwości podczas zginania. Próbki chłodzone wykazywały wyższy moduł sprężystości niż próbki w temperaturze pokojowej przy obciążeniu CNF ze względu na zapobieganie agregacji nanocząstek podczas utwardzania. Badanie pod mikroskopem elektronowym wykazało, że równomierne rozmieszczenie CNF wystąpiło w próbkach chłodzonych w porównaniu z próbkami o temperaturze pokojowej.

Jednak właściwości uzyskane z dwóch warunków utwardzania potwierdziły, że utwardzanie w niskiej temperaturze ma większy wpływ na poprawę właściwości mechanicznych nanokompozytów. Ponadto twardość matrycy żywicy epoksydowej wzrasta wraz ze wzrostem zawartości CNF. Wysoki współczynnik kształtu, wysoki moduł sprężystości i wytrzymałość CNF mogły przyczynić się do poprawy twardości nanokompozytów w porównaniu z czystą żywicą epoksydową. Oceniając właściwości elektryczne opracowanych nanokompozytów, wyniki wskazują, że dodanie CNF do sieci matrycy epoksydowej zwiększa jej przewodność elektryczną, przy czym optymalną przewodność elektryczną nanokompozytów zaobserwowano przy obciążeniu CNF wynoszącym 1%. W innym badaniu, Ladani wraz ze współpracownikami [237] zaobserwował, że zastosowanie nanowłókien na bazie węgla może jednocześnie poprawić właściwości mechaniczne i przewodnictwo elektryczne matrycy polimerowej w porównaniu z większością materiałów wypełniających, takich jak nanokrzemionka i cząstki gumy. CNF w różnych stężeniach procentowych (0, 0,1, 0,4, 0,7, 1,0 i 1,6%) zostały zdyspergowane w ciekłej żywicy epoksydowej poprzez zastosowanie zawijania trójwalcowego [238]. Ponadto doniesiono, że zastosowanie techniki zawijania trójwalcowego w przetwarzaniu CNF w matrycy epoksydu pomaga w rozbijaniu aglomeratów, dzięki czemu uzyskuje się dobrą dyspersję. W badaniu porównano kompozyty, w których włókna są losowo zorientowane i takie, gdzie są one ukierunkowane. W przypadku odporności na pękanie nanokompozytów wyniki wskazują, że włączenie 1,6% wyrównanych CNF do nanokompozytu epoksydowego zwiększa jego energię pękania o 1600% (ze 134 do 2345 J/m²), co świadczy o zwiększeniu wytrzymałości żywicy epoksydowej.

Raimondo z zespołem [239] zbadał zachowanie przewodnictwa elektrycznego kompozytu epoksydowego wzmocnionego nanowłóknem węglowym. Nanokompozyty epoksydowe przygotowano w różnych stężeniach CNF (od 0,05% do 2%) metodą dyspersji ultradźwiękowej. Charakterystykę opracowanych nanokompozytów przeprowadzono również

za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), dynamicznej analizy mechanicznej (DMA) i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Na podstawie analizy DSC odnotowano lepszą stabilność termiczną nanokompozytu w porównaniu z niewypełnioną próbką żywicy epoksydowej. Ghaemi z zespołem [240] badał wpływ CNF na właściwości termomechaniczne kompozytu epoksydowego wzmocnionego włóknem węglowym w celu ograniczenia termicznych naprężeń szczytkowych przy zastosowaniu zależności mikromechanicznych. Badając współczynnik rozszerzalności cieplnej i moduł Younga nanokompozytów epoksydowych wzmocnionych CNF i włóknem węglowym/epoksydowych wzmocnionych CNF za pomocą modeli mikromechanicznych, w których uzyskane wyniki z modelu teoretycznego porównano z wynikami eksperymentalnymi, stwierdzono, że współczynnik rozszerzalności cieplnej i wyniki modułu Younga próbek modelowych są w dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi. Jednakże, gdy modelowe (teoretyczne) wyniki termicznych naprężeń szczytkowych przy użyciu klasycznej teorii laminowania zostały zestawione z wynikami eksperymentalnymi, zauważono, że włączenie 1% CNF do kompozytu epoksydowego może zmniejszyć jego termiczne naprężenia szczytkowe w warunkach wysokiej temperatury. Powodem było to, że wprowadzenie CNF zwiększa moduł Younga i zmniejsza współczynnik CTE czystej żywicy epoksydowej i kompozytu włókna węglowe/epoksyd. Podobne wnioski wysnuł zespół pod kierownictwem Pervina [241]. W badaniu, z dodatkiem 4% CNF w strukturze sieci epoksydowej, odnotowano odpowiednio około 27% i 17% poprawę modułu sprężystości i wytrzymałości żywicy epoksydowej, a takie wyniki eksperymentalne zostały zweryfikowane przez nieliniowy model uszkodzeń.

Rana podczas swoich badań [242] włączył nanowłókna węglowe (CNF) do kompozytów epoksydowych wzmocnionych węglem w celu opracowania kompozytu trójfazowego. Przyjęcie CNF wynikało z faktu, że nanocząstki są obserwowane jako lepszy kandydat na materiał wzmacniający w celu poprawy właściwości matrycy. Skoncentrował on swoje badania na poprawie właściwości mechanicznych, elektrycznych i termicznych żywicy epoksydowej poprzez dyspersję wagową CNF do jej matrycy przy użyciu różnych metod dyspergowania, takich jak ultradźwięki, szybkie mieszanie mechaniczne oraz stosowanie rozpuszczalnika, środka powierzchniowo czynnego i wyższej temperatury. Po zdyspergowaniu trójfazowe kompozyty utwardzono pod wpływem ciepła i ciśnienia w maszynie do formowania tłoczego. Ponadto, analizując morfologię opracowanych kompozytów za pomocą mikroskopu optycznego, wyniki wykazały, że CNF były dobrze zdyspergowane w matrycy węglowo-epoksydowej 2h obróbki ultradźwiękowej i 1h mieszania mechanicznego. Ponadto, na

podstawie wyników eksperymentalnych, optymalne właściwości mechaniczne (rozciąganie i moduł Younga) odnotowano przy 0,5% zawartości CNF. Powyżej tej wartości spadek właściwości kompozytu można przypisać przyjętemu sposobowi mieszania. Warto zauważyć, że w przypadku niejednorodności dyspersji CNF w matrycy bazowej może dojść do pogorszenia właściwości mechanicznych z powodu aglomeracji. Poza tym, ogólne właściwości kompozytów CNF są w dużej mierze kontrolowane przez stan dyspersji CNF w materiałach matrycowych [243]. Jednakże, według autorów, doniesiono, że rozwiązanie wyzwania (pogorszenie właściwości mechanicznych) odnotowanego w zawartości 1,0% CNF można rozwiązać poprzez wydłużenie czasu ultradźwięków i mieszania mechanicznego mieszaniny epoksydowej. Niemniej jednak, włączenie CNF do kompozytów węglowo-epoksydowych ogólnie poprawia ich właściwości termiczne i przewodnictwo elektryczne.

Nanorurki węglowe, będące odmianą alotropową materiałów węglowych, od czasu ich odkrycia przyciągają wiele uwagi w dziedzinie wzmocnionych kompozytów polimerowych. CNT zostały uznane za dobry materiał wypełniający w rozwoju materiałów nanokompozytowych ze względu na ich doskonałe właściwości. CNT mogą zapewnić doskonałe właściwości mechaniczne i wielofunkcyjne w nanokompozytach polimerowych. Wynika to przede wszystkim z niskiej gęstości, wysokiej wytrzymałości, wysokiej elastyczności, dużej powierzchni właściwej i geometrycznego współczynnika kształtu [244] oraz przewodnictwa CNT. Wiele wysiłków zostało wykonanych do pełnego zbadania elastyczności, odporności na korozję i zalet przetwarzania żywicy epoksydowej wzmocnionej CNT.

Roy wraz z zespołem [245] zbadał wpływ funkcjonalizowanych CNT na właściwości kompozytów epoksydowych wzmocnionych nanorurkami węglowymi. Surowe CNT, karboksylowane CNT, hydroksylowane CNT i funkcjonalizowane oktadecykloamidem CNT zostały rozproszone w matrycy epoksydowej w procesie sonikacji. Badając wytworzone nanokompozyty, wyniki wykazały, że właściwości fizyczne, termiczne i elektryczne kompozytów silnie zależą od charakteru funkcjonalizacji. Przy zawartości CNT wynoszącej 0,5% odnotowano poprawę wytrzymałości na rozciąganie o 7,2%, 11,2%, 14,2% i 11,4% odpowiednio dla surowych CNT, karboksylowanych CNT, hydroksylowanych CNT i funkcjonalizowanych oktadecyklo CNT. Co więcej, wprowadzenie CNT do nanokompozytów epoksydowych wykazało znacznie zmniejszoną oporność elektryczną matrycy epoksydowej, a największa poprawa przewodności elektrycznej nanokompozytów epoksydowych była przy zawartości niemodyfikowanego CNT wynoszącym 1%. Dodatkowo, nanokompozyty epoksydowe charakteryzują się lepszą stabilnością termiczną po dodaniu

hydroksylowanych CNT w porównaniu z czystą żywicą epoksydową i innymi wzmocnionymi nanokompozytami.

W innym badaniu Neto wraz z zespołem [246] badał wpływ procesu sonikacji i stężenia wielościennych nanorurek węglowych (ang. Multi Walled Carbon Nanotubes - MWCNT) na właściwości termiczne i mechaniczne matrycy epoksydowej. Różne stężenia MWCNT (0,2, 0,4 i 0,6%) zostały zdyspergowane w matrycy epoksydowej przy zastosowaniu trzech różnych mocy sonikacji (25, 50 i 75W). Właściwości przygotowanych nanokompozytów zbadano za pomocą próby rozciągania, analizatora termogravimetrycznego (TGA) i skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) oraz SEM. Wyniki SEM wykazały, że MWCNT (0,2%, 0,4% i 0,6%) były równomiernie rozproszone w matrycy żywicy epoksydowej. Badając reakcje mechaniczne powstałych kompozytów, ich wytrzymałość na rozciąganie i moduł Younga poprawiły się odpowiednio o 14% i 15%, przy włączeniu MWCNT 0,6% w porównaniu z czystą żywicą epoksydową dla mocy wyjściowej sonikacji 75W. Ogólnie rzecz biorąc, dyspersja modyfikatora w matrycy epoksydowej przy użyciu mocy 75W umiarkowanie zwiększyła temperaturę zeszklenia i poprawiła jej stabilność termiczną. Również, Smoleń z zespołem [247] zbadał wpływ MWCNTs-NH₂ na mechaniczne i elektryczne zachowanie żywicy epoksydowej i kompozytów epoksydowych. MWCNTs wprowadzono do matrycy epoksydowej w różnych stężeniach procentowych (0,5, 1,0, 1,5, 2,0 i 2,5%) przy użyciu szybkoobrotowego mieszalnika bez napowietrzania. Ocena dotyczyła rezystywności prądu stałego, wytrzymałości na rozciąganie, odkształcenia i modułu Younga. Wyniki wskazują, że dodanie MWCNT do matrycy epoksydowej znacznie poprawiło jej przewodność elektryczną, szczególnie przy obciążeniu 2,5%. W przypadku charakterystyki właściwości mechanicznych, wzmocnienie kompozytu epoksydowego CNT dało wysoką wartość wytrzymałości na rozciąganie i wyższy procent odkształcenia; tymczasem wartości modułu Younga nie wzrosły znacząco. Autorzy wykazali, że tworzenie się agregatów i aglomeracja CNT w dużych ilościach spowodowały pogorszenie właściwości; dlatego należy poświęcić więcej uwagi podczas dyspergowania CNT w osnowie epoksydowej.

Ponadto Backes z zespołem [248] przeprowadził badania właściwości elektrycznych, termicznych, mechanicznych i termomechanicznych nanokompozytów CNT/epoksyd i CNT/węglan wapnia/epoksyd. Nanokompozyty wytworzono metodą polimeryzacji in situ przy pomocy ultradźwięków bez rozpuszczalnika. Dwuskładnikowe nanokompozyty wzmocnione żywicą epoksydową przygotowano w stężeniach 0, 0,05, 0,1, 0,2 i 0,3% CNT. Natomiast trójskładnikowe nanokompozyty wzmocnione żywicą epoksydową opracowano przy stężeniach 0,05 i 0,1% CNT i zawartości węglanu wapnia 1%. Wykorzystując

transmisyjną mikroskopię elektronową do analizy morfologii nanokompozytów, zauważono, że w matrycy epoksydowej istnieje dobra dyspersja CNT i niewiele aglomerowanego węgla wapnia, co pozwoliło zbadać reakcje elektryczne pierwotnej żywicy epoksydowej i powstałych nanokompozytów. Wyniki wykazały, że dodanie CNT do matrycy epoksydowej zwiększa jej przewodność elektryczną, a próg perkolacji elektrycznej zaobserwowano przy obciążeniu CNT wynoszącym 0,05%. Powyżej 0,05% stężenia CNT zaobserwowano wyższą przewodność elektryczną w porównaniu z pierwotną żywicą epoksydową. Dalsze wprowadzanie CaCO₃ do nanokompozytów CNT/epoksyd skutkowało wyższą przewodnością elektryczną nanokompozytów. W odniesieniu do właściwości termicznych i mechanicznych nanokompozytów, wyniki eksperymentalne wykazały niewielki synergiczny wpływ CNT i węgla wapnia na nanokompozyty epoksydowe, z wyjątkiem próbek 0,1% CNT / 1% CaCO₃ / epoksyd, w których zaobserwowano efekt synergiczny w oparciu o analizę wariancji opisaną w badaniu.

Akcin z zespołem [249] badał wpływ CNT na właściwości elektryczne, termiczne i mechaniczne prepregu włoka węglowe/epoksyd. CNT użyte w badaniu zostały wyprodukowane przez katalityczne chemiczne osadzanie z fazy gazowej. Aby uzyskać dobrą dyspersję i zapobiec aglomeracji CNT w prepregu, CNT zostały domieszkowane żywicą termoplastyczną (poliamid) i zmielone do wielkości ziarna proszku. Jednakże, w celu wytworzenia nanokompozytów, proszki poliamidowe domieszkowane CNT zostały osadzone na wierzchu prepregu w kontrolowanej technice natryskowej. Wyniki wykazały, że dodanie tworzywa termoplastycznego z domieszką CNT do czystego kompozytu węglowo-epoksydowego przyczyniło się do poprawy właściwości mechanicznych, termicznych i elektrycznych nanokompozytów. Jednak wzmocnienie CNT ma zarówno pozytywny, jak i negatywny wpływ na właściwości termiczne. Stwierdzono jednak, że włączenie próbki domieszkowanej CNT do kompozytu epoksydowego zwiększa jego przewodność elektryczną we wszystkich kierunkach. Przewodność elektryczna wzmocnionego kompozytu węglowo-epoksydowego wzrasta znacząco w kierunku grubości o 92%, w kierunku wzdłużnym o 59% i mniejszy wzrost o 10% w kierunku poprzecznym

W oparciu o powyższe wyniki Vahedi wraz z zespołem [250] zbadał wpływ stężenia MWCNT na właściwości mechaniczne i elektryczne kompozytów epoksydowych. Kompozyty przygotowano w różnych stężeniach wagowych (0,05, 0,1, 0,25 i 0,5%) za pomocą mieszadła mechanicznego i sonikacji przy mocy wyjściowej 200W z częstotliwością 12kHz. Wyniki wykazały, że zarówno wytrzymałość na rozciąganie, jak i moduł odkształcenia wykazywały

maksymalną wartość przy 0,1% z modułem 2,7 GPa i wytrzymałością na odkształcenie 3,2 GPa przy 0,25% obciążenia MWCNTs, odpowiednio.

Yakovlev wraz z zespołem [251] zbadał wpływ utlenionych i stabilizowanych środkiem powierzchniowo czynnym MWCNT o stężeniu (0,005 do 10%) na właściwości mechaniczne kompozytów na bazie żywic epoksydowych. Wyniki badań wykazały, że właściwości mechaniczne kompozytów epoksydowych uległy poprawie po dodaniu utlenionych MWCNT. Poddając kompozyty epoksydowe wzmocnione nieutlenionymi MWCNT o masie 0,005% i utlenionymi MWCNT testowi zginania, odnotowano odpowiednio około 40% i 60% wzrost udarności i naprężenia zrywającego. Tymczasem stabilizacja MWCNT za pomocą środka powierzchniowo czynnego poprzez wprowadzenie od 0,01 do 0,001% izopropoksytristearoksytytanianu spowodowała odporność nanorurek na utlenianie. W związku z tym badanie wykazało, że utlenione nanorurki węglowe w kompozytach epoksydowych miały silny wpływ na właściwości żywicy epoksydowej, co może być korzystne w zastosowaniach lotniczych.

W dziedzinie rozwoju zaawansowanych materiałów kompozytowych naukowcy i przemysł odkryli jednak nanocząstki grafenu jako obiecujący materiał fazy wzmacniającej w kompozytach polimerowych. Ze względu na ich specyficzne właściwości mechaniczne (rozciąganie i moduł Younga), przewodność cieplną i przewodność elektryczną oraz efektywność kosztową.

King wraz z zespołem [252] badał właściwości mechaniczne kompozytów epoksydowych wzmocnionych nanopłytkami grafenowymi. W tym przypadku zastosowano dwie różne nanopłytki grafenowe (XG Sciences xGnP®-M-5 i xGnP®-C-300). Czystą żywicę epoksydową utwardzono środkiem dietylotoluenodiaminowym. Nanokompozyty epoksydowe wytworzono w stężeniach od 1 do 6% dwóch rodzajów nanopłytek grafenowych w procesie mieszania ścinającego/sonikacji. Wyniki wykazały, że dodatek GnP, czy to typu xGnP®-M-5, czy xGnP®-C-300 do matrycy epoksydowej poprawia jej moduł sprężystości z 2,72 GPa do 3,55 GPa dla 6% xGnP®-M-5 i 3,10 GPa dla 6% xGnP®-C-300. W międzyczasie odnotowano spadek wytrzymałości na rozciąganie we wszystkich stężeniach xGnP®-M-5 w porównaniu z czystą żywicą epoksydową. Jednak w przypadku kompozytów epoksydowych zawierających 6% xGnP®-M-5, wytrzymałość spada z 77,6 MPa (czysta żywica epoksydowa) do 36,4 MPa (6% xGnP®-M-5/epoksyd), a podobny trend wyników odnotowano w innych badaniach przeprowadzonych przez King'a i jego zespół [253] gdzie przyjęto xGnP®-M-15 jako napełniacz wzmacniający. Wyniki wskazują również, że kompozyty xGnP®-C-300/epoksyd mają lepsze właściwości wytrzymałościowe i twardości niż czysta żywica epoksydowa

i kompozyty xGnP®-M-5/epoksyd. W badaniu odnotowano podobne wyniki dotyczące podatności na pękanie dla czystej żywicy epoksydowej, kompozytów xGnP®-M-5/epoksyd i kompozytów xGnP®-C-300/epoksyd. Wynik badania wykazał, że nanopłytki grafenowe pozostają dobrymi nanonapełniaczami poprawiającymi właściwości mechaniczne nanokompozytów epoksydowych do zastosowań o wysokiej wytrzymałości (moduł rozciągania).

Wang wraz z zespołem [254] z drugiej strony wytworzył nanokompozyty epoksydowe z 3 i 5% nanopłytek grafenowych o wielkości około 5 i $< 1 \mu\text{m}$. Nanopłytki zostały zdyspergowane w żywicy epoksydowej za pomocą procesu sonikacji, a następnie mielenia trójwałkowego. Autorzy skupili się na ocenie morfologii, właściwości mechanicznych i termicznych nanokompozytów. Wyniki badań właściwości mechanicznych i wytrzymałościowych wykazały wyższy moduł sprężystości i wytrzymałość wraz ze wzrostem zawartości małych płytek ($< 1 \mu\text{m}$). Co więcej, dodanie nanopłytek o dużych rozmiarach (ok. $5 \mu\text{m}$) do żywicy epoksydowej znacznie zwiększyło moduł sprężystości i wytrzymałość na rozciąganie, chociaż odnotowano spadek wytrzymałości otrzymanych kompozytów. W tym miejscu warto zauważyć, że większe cząstki wykazują lepsze właściwości w zakresie poprawy modułu osnowy żywicy epoksydowej, biorąc pod uwagę większe właściwości, takie jak współczynnik kształtu. Ponownie, moduł magazynowania żywicy epoksydowej o dużym rozmiarze został zwiększony o 12% przy obciążeniu 3% i 23% przy osadzeniu 5%. Tymczasem przy mniejszych rozmiarach ($< 1 \mu\text{m}$) wraz ze wzrostem zawartości płytek, moduł sprężystości uległ poprawie o 5% przy 3% inkorporacji nanopłytek grafenowych i 2% przy 5% inkorporacji nanopłytek. Temperatura zeszklenia kompozytów wzrastała wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora, niezależnie od wielkości cząstek GNP. Badanie wykazało również 115% poprawę przewodności cieplnej żywicy epoksydowej po dodaniu GNP o rozmiarze większym o 5%. Podsumowując, rozkład i wpływ różnych rozmiarów płytek fazy wzmacniającej GNP na mechanizmy uszkodzeń nanokompozytów zostały zbadane za pomocą SEM.

Moghadam z zespołem [255] badał wpływ niemodyfikowanych nanopłytek grafenowych (GNP), modyfikowanych silanem GNP i funkcjonalizowanych aminowo GNP na właściwości mechaniczne nanokompozytów epoksydowych. Przygotowując nanokompozyty, zdyspergowano GNP o różnej zawartości (0,25, 0,5 i 1%) w żywicy epoksydowej za pomocą metody mielenia trójwałkowego, a następnie dodano utwardzacz cykloalifatycznej poliaminy do zawiesiny GNP/żywicy i mieszano przez 15min za pomocą mieszadła mechanicznego przy 150 rpm. Po zakończeniu procesu mieszania mechanicznego mieszaninę odgazowano, a następnie przelano do form i utwardzono. Oceniono zmiany chemiczne i strukturalne

funkcjonalizowanych GNP, a także właściwości mechaniczne (moduł sprężystości, odporność na pękanie i moduł pękania) otrzymanych nanokompozytów za pomocą FTIR, spektroskopii Ramana, TGA. Wyniki wykazały, że włączenie każdej ilości funkcyjalizowanych GNP do struktury matrycy epoksydowej prowadzi do wyższego modułu nanokompozytów epoksydowych w porównaniu z niemodyfikowanymi GNP/epoksyd. Jednakże, maksymalna wartość modułu sprężystości ($\approx 2,75$ GPa) została zarejestrowana dla epoksydów wzmocnionych 1%. Nanopłytek modyfikowanych silanem w porównaniu z innymi próbkami wzmocnionymi. Tymczasem optymalną wartość UTS próbek uzyskano przy 0,5% nanokompozytu epoksydowego wzmocnionego G-NH₂. Stwierdzono jednak, że funkcjonalizacja powierzchni GNP utrudnia proces dyspersji stosowany w celu uniknięcia rozległych defektów i uszkodzeń funkcyjalizowanych GNP. W porównaniu do niemodyfikowanych GNP, jak wykazano za pomocą spektroskopu Ramana, zarówno niemodyfikowane, jak i zmodyfikowane GNP zwiększyły właściwości wytrzymałościowe nanokompozytów epoksydowych w porównaniu z matrycą żywicy macierzystej. Ponadto, charakteryzując odporność nanokompozytów na pękanie i moduł wytrzymałości, stwierdzono, że 0,5% GNP wykazało najwyższą poprawę właściwości. Funkcjonalizacja powierzchni GNP i ich wprowadzenie do nanokompozytów epoksydowych wykazało większą zdolność pochłaniania energii niż nanokompozyt wytworzony przy użyciu niemodyfikowanych GNP. Ponadto, analiza SEM i XRD wykazała, że sfunkcjonalizowane GNP były dobrze zdyspergowane w matrycy epoksydowej, co można przypisać najbardziej obiecującym wynikiom dla większości wymienionych właściwości w porównaniu z otrzymanymi GNP.

Z drugiej strony, Li z zespołem [256] zbadał właściwości mechaniczne, termiczne i elektryczne nanokompozytów epoksydowych wzmocnionych grafenem in situ użytym w ilości od 1 do 5% za pomocą technologii młyna trójwalcowego. Wyniki pokazały, że dodatek włącznie 4% GNP zwiększył moduł sprężystości żywicy do około 160%. Tymczasem 5% GNP w matrycy żywicy epoksydowej dało przewodność cieplną 0,70 W/mK.

Netkueakul [257] przeprowadził badania nad poprawą właściwości nanokompozytów z matrycą epoksydową przy użyciu GNP. Nanokompozyty przygotowano w ilości od 0,1 do 5% nanopłytek grafenowych (GNP). Jednolitą dyspersję GNP w sieci matrycy epoksydowej przeprowadzono za pomocą bezrozpuszczalnikowej metody mielenia trójwalcowego. Charakteryzując otrzymane nanokompozyty, wyniki wykazały, że włączenie GNP do matrycy epoksydowej poprawia jej moduł sprężystości z 2,05 GPa (żywica epoksydowa) do ok. 2,65 GPa przy zastosowaniu 1% GNP. Tymczasem powyżej 1% dodatku GNP odnotowano pogorszenie wytrzymałości strukturalnej.

Pochodne grafenu, takie jak zredukowany tlenek grafenu i tlenek grafenu posiadają lepszy wpływ na właściwości mechaniczne, termiczne i udarność w porównaniu z innymi rodzajami modyfikatorów [258]. Na przykład Rafiee z zespołem [259] w swoim badaniu przeanalizowali i porównali reakcje mechaniczne czystej żywicy epoksydowej i niskiej zawartości (0,1%) napełniaczy z tlenku grafenu oraz jednościennych CNT i MWCNT. W badaniu zaobserwowano, że wytrzymałość na rozciąganie, moduł sprężystości i odporność na pękanie nanokompozytów epoksydowych wzmocnionych tlenkiem grafenu były znacznie wyższe niż nanokompozytów epoksydowych wypełnionych SWCNT i MWCNT. Ze względu na te zalety nanokompozytów wzmocnionych tlenkiem, kompozyty mogą być potencjalnie zastosowane w dziedzinach bioinżynierii, lotnictwa i kosmonautyki, urządzeń elektrycznych i elektronicznych, energii i baterii, i tym podobne.

Naresh z zespołem [260] zbadał wpływ różnych zawartości tlenku grafenu (0,05, 0,1 i 0,2%) na właściwości mechaniczne i termiczne nanokompozytów z matrycą epoksydową za pomocą eksperymentalnego i teoretycznego modelu Halpina-Tsai. Nanokompozyty wytworzono w procesie magnetyczno-jonizacyjnym. Wyniki wykazały, że włączenie tlenku w stężeniu 0,2% do matrycy epoksydowej skutkowało względnie wysokimi właściwościami wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości, modułu magazynowania, wskaźnika odporności cieplnej i przewodności cieplnej otrzymanych nanokompozytów.

Yu z zespołem [261] wytworzył kompozyty epoksydowe z pamięcią kształtu o różnej zawartości tlenku grafenu (0, 0,4, 0,8 i 1,2%) za pomocą ultradźwięków/mieszania. Badając wpływ ułamków masowych tlenku na kompozyt epoksydowo-polimerowy, wyniki wykazały, że włączenie modyfikatora do matrycy epoksydowej znacznie wzmocniło mechaniczne właściwości żywicy epoksydowej. Badając zachowanie termiczne, mechaniczne i pamięci kształtu kompozytów wzmocnionych tlenkiem grafenu za pomocą dynamicznego analizatora mechanicznego, TGA, a także statycznego rozciągania, trójpunktowego zginania, uderzenia i testu pamięci kształtu, stwierdzono, że przy zawartości 0,8% tlenku wzmocnione kompozyty wykazują lepsze zachowanie pamięci kształtu przy optymalnym zachowaniu mechanicznym i termicznym w porównaniu z epoksydem i innymi zawartościami.

3.3. Nanokompozyty hybrydowe żywicy epoksydowej

Nanokompozyty hybrydowe stanowią szybko rozwijający się obszar nauki o materiałach, charakteryzujący się łączeniem dwóch lub więcej różnych rodzajów wzmocnień w ramach jednej matrycy. Taka połączenie dwóch modyfikatorów pozwala na dostosowanie

właściwości materiału w celu uzyskania synergicznego wzmocnienia właściwości mechanicznych, termicznych i funkcjonalnych nieosiągalnych w przypadku tradycyjnych kompozytów.

W przypadku właściwości mechanicznych kompozytów hybrydowych poszukuje się oddziaływań między zastosowanymi modyfikatorami które można opisać jako główne trendy: efekty addytywne i efekty synergiczne. Efekt addytywny występuje, gdy kompozyt hybrydowy charakteryzuje się lepszymi właściwościami niż te które posiada materiał zawierający jeden z zastosowanych modyfikatorów, ale gorsze niż ten modyfikowany przez drugi napełniacz. Przez synergię rozumiemy, że kompozyt hybrydowy działa lepiej niż oba kompozyty binarne, dlatego efekt synergiczny jest bardziej pożądanym niż efekt addytywny.

W przypadku poniższej pracy testowano układy hybrydowe zawierające nanocząstki montmorylonitów lub pochodnych węgla połączone z poliuretanem oraz układy, w których zastosowano dwa różne rodzaje nanocząstek.

3.3.1. Nanokompozyty hybrydowe zawierające poliuretan

Ze względu na swoje specyficzne właściwości mechaniczne, fizyczne, biologiczne i chemiczne, poliuretany (PU) są klasą wszechstronnych materiałów, które mogą być stosowane w różnych aplikacjach. Różne badania dotyczyły wzmocnienia żywic epoksydowych przy użyciu poliuretanów i nanocząstek [262-270].

Jia i inni [262,263] wykazali, że właściwości mechaniczne i termiczne przenikających się sieci epoksydowo-poliuretanowo polimerowych (IPN) modyfikowanych organofilowym montmorylonitem (oMMT) były lepsze niż czystych PU i PU/EP IPN, ze względu na zwiększony stopień eksfoliacji oMMT i lepszą kompatybilność między PU i EP. Silne oddziaływanie między oMMT a IPN EP/PU zostało potwierdzone wzrostem wiązań wodorowych na granicy faz między oMMT a mieszkanką EP/PU. W oddzielnej pracy wykazano, że skuteczna dyspersja oMMT w układzie EP/PU IPN spowodowała efekt synergiczny we właściwościach trybologicznych nanokompozytów EP/PU [264]. Uzyskane wyniki wskazują również, że temperatura degradacji termicznej IPN została obniżona przez dodanie organicznie modyfikowanej gliny do matrycy epoksydowej. Poliuretany o różnych strukturach i właściwościach mechanicznych były również badane przez innych badaczy [265,266]. Maksymalną poprawę udarności uzyskano w przypadku kompozytu zawierającego 2% nanoglinki i 10% PU zsyntetyzowanych z glikolu polietylenowego o masie cząsteczkowej 400 g/mol (PU400) oraz 1% nanoglinki i 15% PU400, co odpowiada odpowiednio 110% i 75% w

odniesieniu do niemodyfikowanej żywicy epoksydowej [265]. Zaobserwowano jednak 10-krotny wzrost odkształcenia przy zerwaniu dla kompozytu zawierającego 15% polioksypropylenodiolu na bazie PU o masie cząsteczkowej 1000 g/mol i 2% nanoglinki, w tym efekt synergiczny. Powszechnie wiadomo, że elastyczne łańcuchy poliuretanowe tworzą przenikające się sieci polimerowe z matrycą epoksydową o zwiększonej elastyczności, podczas gdy stałe nanocząstki zwiększają wytrzymałość i sztywność matrycy. Hybrydowe kompozyty o ulepszonych właściwościach mechanicznych zostaną uzyskane dzięki zwiększonej plastyczności EP i eksfoliacji nanoglinki [266].

W ostatnich latach odnotowano bardzo znaczący wzrost zainteresowania w omawianej dziedzinie wykorzystaniem produktów pochodzenia biologicznego, co wynikało z potrzeby zastąpienia materiałów ropopochodnych i produkcji materiałów przyjaznych dla środowiska. Ostatnie badania koncentrowały się na wykorzystaniu przyjaznych dla środowiska i nietoksycznych metod syntezy poliuretanów, które pozwalają uniknąć stosowania diizocyanianów. Procedura ta oferuje szereg korzyści, w tym wykorzystanie przyjaznych dla środowiska, niedrogich i biopochodnych komponentów.

Przykładem mogą być badania polegające na wzmacnianiu żywicy epoksydowej przy użyciu nanocząstek w połączeniu z poliuretanami na bazie olejów roślinnych [267-270]. Ze względu na ich niezwykle znaczenie jako składnika przyjaznego dla środowiska, oleje roślinne przyciągnęły znaczną uwagę jako potencjalna alternatywa dla polioli do syntezy poliuretanów. Pewne badania nad nanokompozytami poliuretanowymi na bazie olejów roślinnych są obecnie dopiero w fazie rozwoju. Poliuretany na bazie oleju roślinnego są znane z bardzo dobrej odporności na korozję, dobrej izolacji elektrycznej, a także pamięci kształtu. Są również niedrogie, a jeden z podstawowych składników - olej roślinny jest dostępny w dużych ilościach. Ponadto poliuretany te są biodegradowalne. Li [267] jako jeden z pierwszych zmodyfikował przenikające się sieci polimerowe (IPN) przygotowane z żywicy epoksydowej (EP) i poliuretanu na bazie oleju rycynowego (PU) za pomocą różnych ilości organofilowego montmorylonitu (oMMT). Analiza instrumentalna nanokompozytów potwierdziła jednorodną dyspersję nanocząstek w IPN z tworzeniem mikrostruktur interkalowanych lub eksfoliowanych. Wyniki różnicowej kalorymetrii skaningowej wykazały, że oMMT sprzyja kompatybilności między fazami EP i PU, czemu towarzyszy poprawa temperatury zeszklenia trójskładnikowych nanokompozytów oMMT/EP/PU wraz ze wzrostem zawartości oMMT. Właściwości mechaniczne i analiza termiczna wykazały, że oMMT i systemy IPN wykazywały synergiczny wpływ na poprawę właściwości mechanicznych i termicznych czystego EP. Okazało się, że powstawanie kawitacji i małych pęknięć przyczyniło się do poprawy

właściwości EP. Inny olej roślinny (olej sojowy) został wykorzystany przez Xu i jej zespół [269] do przygotowania poliuretanu (PU), który następnie zmieszano z EP w celu utworzenia struktur IPN. Trójskładnikowe kompozyty epoksyd/PU zawierające oMMT wykazywały zwiększoną stabilność termiczną, a także synergicznie zwiększoną wytrzymałość na rozciąganie i moduł sprężystości. Wytrzymałość na rozciąganie i moduł IPN PU/EP wzrosły maksymalnie o około 65% i 390% przy odpowiednio 4% i 6% oMMT. W oddzielnym badaniu wytrzymałość na rozciąganie i twardość na zarysowanie żywicy epoksydowej uległy znacznej poprawie, a odporność na uderzenia nieznacznie wzrosła, gdy poliuretan na bazie oleju z nasion *Mesua ferrea* L. został użyty z organicznie modyfikowanym bentonitem w celu poprawy właściwości matrycy [270]. Stabilność termiczna nanokompozytów wzrosła o około 40 °C.

Poza montmorylonitami również nanocząstki oparte na różnych odmianach alotropowych węgla charakteryzują się bardzo dobrą kompatybilnością z wzajemnie przenikającymi się sieciami żywicy epoksydowej i poliuretanu. Teoretycznie, wzmocnienie tego typu nanocząsteczkami powinno zapewnić znaczną poprawę sztywności (modułu), wytrzymałości i udarności; jednak do tej pory odnotowano ograniczoną poprawę wszystkich tych właściwości zarówno dla kompozytów termoplastycznych, jak i termoutwardzalnych modyfikowanych CNT. Wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT) o wysokim współczynniku kształtu tworzą silne wiązania kowalencyjne z łańcuchami EP/PU i zmniejszają wymaganą zawartość nanocząstek (około 0,7%), które powodują poprawę właściwości mechanicznych nanokompozytów [271]. Taki układ zwiększa odporność matrycy polimerowej na wielokrotne zginanie, ściskanie, wyboczenie, skręcanie i zużycie. Nanorurki węglowe łączone są miękkimi modyfikatorami, takimi jak elastyczny poliuretan [272-274] również ze względu na potwierdzone synergistyczne działanie wzmacniające wytrzymałość na rozciąganie, zginanie i udarność, a także odporność na pękanie. Wykazano, że zastosowanie wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) do modyfikacji właściwości żywicy poliuretanowo-epoksydowej na bazie oleju rycynowego IPN doprowadziło do znacznej poprawy właściwości matrycy [268]. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów epoksydowych zawierających 0,1% i 0,7% MWCNT wzrosła o ponad 30% w stosunku do matrycy. Udarność kompozytu z zawartością 0,3% MWCNT wzrosła o około 55% w porównaniu z pierwotną żywicą epoksydową, podczas gdy temperatura rozkładu termicznego nieznacznie spadła, najprawdopodobniej z powodu silnej interakcji między nanocząstkami a matrycą epoksydową/PU. Zielony poliuretan został zsyntetyzowany z oleju słonecznikowego w przyjazny dla środowiska i nietoksyczny sposób (bez użycia toksycznych rozpuszczalników i izocyjanianów) i zastosowany jako modyfikator żywicy epoksydowej

zawierającej funkcjonalizowany aminą tlenek grafenu [275]. Wykazano, że właściwości nanokompozytów zwiększają się wraz ze wzrostem zawartości tlenku, ze względu na silne wiązania wodorowe i interakcje między grafenem a siecią polimerową. Przygotowane hybrydowe nanokompozyty epoksydowe wykazywały dobrą równowagę między właściwościami mechanicznymi, chemicznymi i termicznymi. Wyniki te podkreślają potencjał tego przyjaznego dla środowiska podejścia do przygotowania odnawialnych naturalnych PU i wysokowydajnych materiałów nanokompozytowych.

W celu przygotowania bio-nanokompozytów o zerowej cytotoksyczności zsyntetyzowano żywicę epoksydową na bazie kalafonii i poliuretan na bazie oleju rycynowego oraz zastosowano nanorurki węglowe (CNT) w celu poprawy właściwości utwardzonych materiałów [276]. Reakcję utwardzania, dynamiczne właściwości mechaniczne i termiczne tego systemu scharakteryzowano za pomocą między innymi termograwimetrii i spektroskopii w podczerwieni FTIR. Wyniki wykazały, że poliuretan na bazie oleju rycynowego może utwardzać epoksyd na bazie kalafonii, a CNT mogą skutecznie zwiększać właściwości nanokompozytów. Temperatura zeszklenia kompozytu ma najwyższą wartość, gdy zawartość CNTs wynosi 0,4% i jest o 52,4 °C wyższa niż w przypadku czystego polimeru matrycy. Stabilność termiczna nanokompozytów jest zwiększona przez dodanie CNT, początkowa temperatura rozkładu próbki zawierającej 0.4% wzrosła z 284,5 do 305,2 °C, czyli o 20,7° C więcej niż próbki zerowej. Udarność folii jest o 15 kg cm wyższa niż w przypadku czystej żywicy.

Bada się również zachowania tribologiczne poliuretanowo-epoksydowych sieci polimerowych modyfikowanych nanowłóknami węglowymi (CNF). Nowy aerożel bazujący między innymi na CNF został przygotowany poprzez zastosowanie elastycznego wodorozcieńczalnego prepolimeru poliuretanowego zakończonego NCO jako szkieletu nośnego aerożelu i synchroniczne połączenie nanowłókien węglowych fazy wzmacniającej (CNF) i fazy smarującej. Następnie przygotowane ultralekkie, porowate, a jednocześnie wytrzymałe mechanicznie aerożele zostały zamknięte w matrycy epoksydowej poprzez impregnację próżniową. Zgodnie z oczekiwaniami, dodatek aerożelu nadał matrycy ulepszone właściwości termiczne i trybologiczne ze względu na dyspersję termiczną i efekty wzmacniające nadane matrycy przez wysoce wyrównaną i uporządkowaną trójwymiarową, wzajemnie połączoną strukturę aerożelu. W międzyczasie kompozyty wzmocnione w ten sposób zostały zbadane pod kątem tworzenia wysokiej jakości filmu transferowego na powierzchni styku podczas tarcia. Film transferowy zapobiegał bezpośredniemu kontaktowi

między parami ciernymi, co ułatwiało poprawę odporności na zużycie kompozytów, dając tym samym materiałowi duży potencjał w zastosowaniach trybologicznych [277].

3.3.2. Nanokompozyty hybrydowe zawierające dwa rodzaje nanocząstek

W niniejszym rozdziale dokonano przeglądu literaturowego nanokompozytów na bazie żywicy epoksydowych wzmocnionych jednoczesnym dodatkiem CNT i nanoglinki. W tym kontekście badane są właściwości mechaniczne i termomechaniczne materiałów. Wiele badań przeprowadzono dla kompozytów binarnych (tj. jak omówiono wcześniej CNT/epoksyd i MMT/epoksyd). Jednakże w znacznie mniejszym stopniu przebadano synergiczne efekty CNT i nanoglinki jako modyfikatorów stosowanych do wytwarzania wysokiej klasy materiałów kompozytowych [278-283].

Aradhana z zespołem [278] badali jednoczesny wpływ nanoglinki (Cloisite 30B) i MWCNTs na mechaniczne i termomechaniczne właściwości klejenia z podłożami aluminiowymi. W celu uzyskania odpowiedniej dyspersji CNT i nanoglinki zastosowano kombinację mieszadła mechanicznego i sonikacji, podczas gdy żywicę wstępnie ogrzewano w temperaturze 100°C przez 1 godzinę w celu usunięcia uwięzionego powietrza. Zgodnie z wynikami, wytrzymałość na ścinanie wzrosła dla wszystkich nanokompozytów, gdzie uzyskano znaczny jej wzrost o 48% i 52% dla CNT/epoksyd i glina/epoksyd. Wysoki współczynnik kształtu CNT i dobre wiązanie adhezyjne między nanogliną a żywicą epoksydową przyczyniły się do poprawy wytrzymałości na ścinanie kompozytów CNT/epoksyd i nanoglinka/epoksyd. Z drugiej strony, nieznaczny wzrost (~4%) wytrzymałości na ścinanie uzyskano w stanie hybrydowym CNTs-nanoclay/epoksyd w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej. Zostało to przypisane słabej dyspersji CNT i nanoglinki, zwłaszcza aglomeracji, ze względu na wysoką lepkość mieszaniny. Stabilność termiczną kompozytu zbadano również za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA). Niezależnie od rodzaju nanonapełniacza, energia aktywacji degradacji termicznej uległa poprawie o 9,7%, 6,4% i 57,3% dla CNT/epoksyd, nanoglinka/epoksyd i hybrydowych CNT/nanoglinka/epoksyd, co wskazuje na odpowiednią stabilność termiczną wszystkich nanokompozytów w odniesieniu do czystej żywicy epoksydowej.

Nguyen z zespołem [281] badali hybrydowe efekty MWCNT i Nanomer I.30E w dostosowywaniu mechanicznej i ognioodporności epoksydowej Epikote 240. W celu uzyskania jednorodnej dyspersji nanomateriałów zastosowano kombinację mieszadła mechanicznego i sondowania. Zastosowano różne stężenia wagowe nanoglinki (od 1% do 3%

w krokach co 1%) i MWCNT (od 0,01% do 0,04% w krokach co 0,01%). W oparciu o uzyskane wyniki, najbardziej jednorodną dyspersję CNT i nanoglinki uzyskano przy zawartości CNT i nanoglinki wynoszącej odpowiednio 0,02% i 2%, w której uzyskano również właściwą wzajemną interakcję między CNT i nanoglinką. Poza zawartością i rodzajem nanonapełniacza zastosowanego do wytworzenia nanokompozytu, wszystkie nanokompozyty wykazywały złuszczoną strukturę gliny. Stwierdzono to na podstawie analizy XRD, tj. nie uzyskano żadnego konkretnego pików dla nanokompozytów, podczas gdy kilka pików zaobserwowano dla nanoglinki otrzymanej w stanie surowym. Ponadto, wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na zginanie, wytrzymałość na ściskanie i udarność zostały zwiększone odpowiednio o 72%, 33%, 40% i 214%. Wreszcie, z powodzeniem udało się poprawić właściwości termiczne nanokompozytów, w których graniczny indeks tlenowy wzrósł odpowiednio z 20,6 (czysta żywica epoksydowa) do 25 (nanokompozyty), a szybkość spalania spadła odpowiednio z 28,41 mm/min (czysta żywica epoksydowa) do 20,5 mm/min (nanokompozyty).

Zeng i współpracownicy [282] badali właściwości mechaniczne i termomechaniczne żywicy epoksydowej Araldite LY 1564 z utwardzaczem aminowym Aradur 3486 wzmocnionego MWCNT zakotwiczonymi na MMT, w którym zastosowano różne stosunki masowe MWCNT i MMT. W rzeczywistości wykorzystali oni MWCNT jako pomocniczy napełniacz w celu uzyskania bardziej złuszczonych struktur MMT, co skutkuje lepszą wydajnością pod względem właściwości mechanicznych i termomechanicznych. Najpierw wytworzono samoorganizujące się CNT-MMT w postaci wysuszonych proszków, a następnie zdyspergowano je w żywicy epoksydowej za pomocą mieszadła magnetycznego (400 obr./min-24 godz.), sonikacji (600 W-30 min), metody kalandrowania (wielkość szczeliny 20 μm , 10 μm i 5 μm) w celu wytworzenia nanokompozytu. Zgodnie z ich wynikami, mogli z powodzeniem zwiększyć odstęp między warstwami MMT za pomocą funkcjonalizowanych aminowo CNT. Zostało to przypisane wprowadzeniu trietylenotetraaminy pomiędzy międzywarstwy MMT, co spowodowało dalszą ekspansję warstw glinki. Dla wszystkich kompozytów hybrydowych MWCNT-MMT zarchiwizowano całkowicie złuszczoną strukturę, podczas gdy dla niemodyfikowanego MMT zaobserwowano strukturę interkalowaną. W wyniku odpowiedniej dyspersji CNT i nanoglinki, właściwości mechaniczne i termomechaniczne uległy poprawie w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej i nieobrobionego kompozytu MMT/epoksyd. W przypadku właściwości mechanicznych podobny trend zaobserwowano w testach rozciągania i zginania, tj. wyżej wymienione właściwości wzrosły do MWCNT-MMT (0,1:1), a następnie zmniejszyły się przy MWCNT-MMT (0,2:1) z powodu aglomeracji CNT.

W rzeczywistości wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga, wydłużenie przy zerwaniu, wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na zginanie i moduł sprężystości przy MWCNT-MMT (0,1:1) wzrosły odpowiednio o 26,8%, 18,8%, 19,7%, 92%, 20,4% i 22,3% w porównaniu do nieobrobionego MMT/epoksydu. Zachowanie termomechaniczne nanokompozytów pod względem modułu sprężystości, współczynnika stratności, temperatury zeszklenia (T_g) i temperatury, w której moduł sprężystości staje się stabilny, badano również za pomocą dynamicznej mechanicznej analizy termicznej. Podobnie jak w przypadku właściwości mechanicznych, zidentyfikowano ten sam trend we właściwościach termomechanicznych, tj. wzrost do MWCNT-MMT (0,1:1), a następnie niewielki spadek przy 0,2% CNT. Wszystkie zawartości MWCNT-MMT skutkowały polepszeniem właściwości termomechanicznych w odniesieniu do czystej żywicy epoksydowej i układu binarnego MMT/epoksyd. Oznacza to, że szczepienie CNT na powierzchni MMT może z powodzeniem poprawić dyspersję CNT. Ponadto rozchylenie płytek stanowiących charakterystyczną strukturę nanoglinki, poprawia właściwości żywicy epoksydowej. W rzeczywistości moduł zachowawczy wzrósł o 15,8% przy MWCNT-MMT (0,1:1), podczas gdy współczynnik strat zmniejszył się do 29,3% w porównaniu z nieobrobionym MMT/epoksydem. Ponadto, T_g i temperatura stabilności modułu wzrosły odpowiednio z 76,99 °C do 83,97 °C i 87,92 °C do 98,21 °C. Zostało to przypisane pozytywnemu efektowi jednoczesnego dodania MWCNTs-MMT, co spowodowało zmniejszenie łańcucha cząsteczek epoksydowych w pobliżu CNT-MMT. Zachowanie to wyjaśniono odpowiednią dyspersją CNT, mechanicznym blokowaniem łańcucha polimerowego ze względu na wysoki współczynnik kształtu i dużą powierzchnię CNT, silnym wiązaniem kowalencyjnym między CNT i żywicą epoksydową, a także skutecznym oddziaływaniem barierowym eksfoliowanej nanoglinki.

Wang z zespołem [284] opracowali strukturę hybrydową bazującą na eksfoliowanym MMT-CNT, a następnie włączyli ją do żywicy epoksydowej DGEBA. Wykorzystując wzrost CNT na powierzchni nanoglinki metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej. Przeprowadzono testy mikrotwardości i udarności Vickersa, w których uzyskano wzrost odpowiednio o 26% i 110% dla kompozytów glina-CNT/epoksyd w odniesieniu do czystej żywicy epoksydowej. Zostało to przypisane wzrostowi CNT na powierzchni nanoglinki, co doprowadziło do złuszczonej struktury gliny, oprócz blokowania łańcuchów epoksydowych przez CNT. Wreszcie, nanokompozyty MMT-CNT/epoksyd wykazywały większą chropowatość powierzchni w porównaniu z czystą żywicą epoksydową, co wynikało z odchylenia pęknięcia między glinami, utrudniając w ten sposób propagację pęknięcia.

Doprowadziło to do znacznego wzrostu udurowienia hybrydowych kompozytów CNT-glinka w odniesieniu do czystej żywicy epoksydowej.

Yazik z zespołem [285] badali właściwości żywicy epoksydowej modyfikowanej MWCNT i MMT w temperaturze pokojowej i wysokiej temperaturze. Próbką zawierająca 3% MMT i 1% MWCNT wykazała maksymalny wzrost wytrzymałości na rozciąganie o 30% w temperaturze pokojowej. Kazemi-Khasragh i współpracownicy [286] potwierdzili synergiczny wpływ GNP w połączeniu z MMT na odporność na zużycie hybrydowych nanokompozytów epoksydowych. Synergiczny wpływ MWCNT i MMT na właściwości mechaniczne i termiczne żywicy epoksydowej został potwierdzony w innym artykule [288]. Jednakże przewodność cieplna nanokompozytów epoksydowych MWCNTs/MMT uległa znacznej poprawie przy 0,5% udziale hybryd.

Niektóre badania koncentrowały się na poprawie stabilności termicznej i właściwości zmniejszających palność żywicy epoksydowej przy użyciu hybrydowych CNT i nanoglinki [288-290]. Zgodnie z ich wynikami, MWCNT mogły zmniejszyć szybkość degradacji żywicy epoksydowej i jednocześnie zwiększyć wydajność chłodzenia, co wskazuje, że CNT zachowywały się jak skuteczna bariera termiczna i izolator ciepła. Nanoglinki odgrywały rolę otoczenia dla matrycy do magazynowania energii i utrudniały przenoszenie ciepła w matrycy, co wynikało z ich dużej specyficzności cieplnej.

3.4. Zastosowanie kompozytów epoksydowych

Kompozyty epoksydowe są stosowane w wielu dziedzinach, m.in. w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym, elektronicznym i budowlanym, ze względu na ich wyjątkowe właściwości użytkowe. Są to lekkie materiały o bardzo dobrej odporności na korozję i zmęczenie, a ich wytrzymałość właściwa jest porównywalna z wytrzymałością metali.

Przemysł lotniczy

Zwykle materiały stosowane w elementach lotniczych pracują w różnych warunkach środowiskowych i poddawane są zmianom wilgotności, dużym wahaniom temperatury i wielu rodzajom naprężeń mechanicznych takich jak: ściskanie, rozciąganie, skręcanie. Chociaż konwencjonalne materiały, takie jak aluminium, tytan i stal, mogą spełnić niektóre z wymagań istotnym problemem jest ich duży ciężar [288]. W ciągu ostatnich kilku dekad wzrasta zastosowanie innowacyjnych kompozytów polimerowych w przemyśle lotniczym. Z materiałów tych wytwarza się na przykład części nośne nowych samolotów, uzyskując dzięki temu istotną dla lotnictwa skuteczną redukcję masy. Nanokompozyty epoksydowe są jednym

z najczęściej stosowanych materiałów lotniczych w przemyśle lotniczym. Charakteryzują się one bowiem doskonałymi właściwościami mechanicznymi, odpornością chemiczną i elektryczną oraz niskim skurczem podczas utwardzania. Ponadto wielofunkcyjność stała się w ostatnich latach istotnym aspektem technologii lotniczej. Wielofunkcyjne nanokompozyty epoksydowe, które łączą ulepszone właściwości mechaniczne i termiczne ze zdolnościami wykrywania/sterowania. Są one zatem poszukiwane w sektorze lotniczym [289]. Na przykład, aby skutecznie rozpraszać prądy piorunowe bez stosowania przewodzących włókien metalowych lub metalowych ekranów, przewodność elektryczna części konstrukcyjnych, takich jak kadłuby samolotów, musi osiągnąć $1-10 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Dlatego konieczne jest wykorzystanie nowych zaawansowanych nanokompozytów epoksydowych z dodatkowymi funkcjami bez uszczerbku dla integralności strukturalnej. W ciągu ostatnich kilku lat, nowe materiały CNT zapewniają wytworzonym z nich produktom końcowym zwiększoną integralność strukturalną, a także wielofunkcyjność. Jak wspomniano powyżej, materiały CNT charakteryzują się wysoką wytrzymałością na rozciąganie przy wysokim współczynniku kształtu i doskonałym przewodnictwem elektrycznym, co czyni je obiecującym materiałem do uruchamiania nowej generacji nano- wzmocnionych systemów kompozytowych w zastosowaniach lotniczych i kosmicznych, zastępując tym samym konwencjonalne materiały.

Przemysł motoryzacyjny

Żywica epoksydowa jest także jedną z głównych żywic termoutwardzalnych stosowanych obecnie w kompozytach wzmocnionych włóknami naturalnymi do zastosowań motoryzacyjnych. Żywice epoksydowe mogą bowiem oferować wysoką wydajność i odporność na degradację środowiska [290]. Zazwyczaj kompozyty na bazie żywicy epoksydowej stosowane w przemyśle motoryzacyjnym służą jako wał napędowy przekładni napędowej, belka zderzaka samochodu osobowego, panele drzwi, oparcia siedzeń, podsufitki, tace opakowań, deski rozdzielcze i elementy wnętrza oraz jako klej przewodzący prąd elektryczny między chipem krzemowym a ramą ołowianą opakowania a także jako klej przewodzący ciepło między matrycą krzemową a ramą ołowianą lub podłożem [291]. Zwykle użycie naturalnych włókien o niskiej gęstości (takich jak kenaf, konopie, len, juta i sizal) i kompozytów epoksydowych może zmniejszyć wagę samochodu o około 10-30%. Szacuje się, że zmniejszenie masy samochodu o 25% jest równoznaczne z zaoszczędzeniem 250 milionów baryłek ropy naftowej rocznie. Tymczasem kompozyty epoksydowe z włóknami naturalnymi charakteryzują się niskimi kosztami, niskim zużyciem narzędzi, niskim zapotrzebowaniem na

energię produkcyjną, niskim ryzykiem dla zdrowia i bezpieczeństwa oraz dobrą formowalnością. Są mniej podatne na skutki koncentracji naprężeń niż metale. Ostatnio, w celu dalszej poprawy właściwości mechanicznych kompozytów epoksydowych z włóknami naturalnymi, do kompozytów z włóknami naturalnymi wprowadzono nanowłókna węglowe i szklane, tworząc kompozyty epoksydowe wzmocnione włóknami hybrydowymi, które mogą oferować lepsze właściwości zmęczeniowe. Jest to związane z tym, że mikronowe pęknięcia w żywicy nie mogą się swobodnie rozprzestrzeniać, jak w metalach, ale kończą się na mocnych włóknach hybrydowych [292]. Dlatego też parametry takie jak kąty orientacji włókien, sekwencje układania, grubość warstwy i liczba warstw powinny zostać zmienione w celu osiągnięcia wymaganej wydajności w zastosowaniach motoryzacyjnych [293].

Przemysł budowlany

Kompozyty epoksydowe stają się coraz ważniejsze dla branży budowlanej ze względu na ich doskonałe właściwości mechaniczne, odporność chemiczną i wysoką odporność na starzenie [294]. Materiały te zazwyczaj składają się z termoutwardzalnej matrycy z żywicy epoksydowej wzmocnionej długimi wysokowydajnymi włóknami, takimi jak włókna szklane, włókna węglowe lub aramidowe. Takie połączenie pozwala uzyskać kompozyty o wysokim stosunku wytrzymałości do masy, doskonałej sztywności i odporności na degradację środowiskową. Jednym z najbardziej rozpowszechnionych zastosowań kompozytów epoksydowych są systemy polimerowe wzmocniane włóknami stosowane do wzmocniania strukturalnego i odnawiania istniejącej infrastruktury, w tym żelbetowych belek, słupów, płyt i elementów mostów [295].

Poza wzmocnieniem, kompozyty epoksydowe są szeroko stosowane jako kleje strukturalne do zakotwienia elementów stalowych, łączenia różnych materiałów i osadzania prętów zbrojeniowych w betonie [296]. Ich doskonałe właściwości adhezyjne zapewniają skuteczne przenoszenie obciążeń między klejonymi powierzchniami, co ma kluczowe znaczenie dla integralności strukturalnej. Ponadto żywice epoksydowe są stosowane jako powłoki ochronne i uszczelniacze, zapewniając odporność na wnikanie wody, chemikalia i promieniowanie ultrafioletowe - kluczowe czynniki w ochronie konstrukcji narażonych na agresywne środowisko. Szybki czas utwardzania i łatwość aplikacji systemów epoksydowych przyczyniają się również do zmniejszenia kosztów pracy i minimalnych zakłóceń podczas prac budowlanych lub naprawczych. Ogólnie rzecz biorąc, wszechstronność i wydajność kompozytów epoksydowych sprawiają, że są one cennym rozwiązaniem zarówno w nowych projektach budowlanych jak i modernizacyjnych [297].

Ostatnie postępy w technologii kompozytów epoksydowych znacząco przyczyniły się do rozwoju innowacyjnych technik budowlanych. Prefabrykowane panele z polimerów wzmocnianych włóknami i modułowe elementy kompozytowe umożliwiają szybki montaż na miejscu, skracając czas budowy i koszty pracy przy jednoczesnym zachowaniu wysokich parametrów konstrukcyjnych. Systemy te są szczególnie korzystne w projektach wymagających przyspieszonej budowy, modernizacji sejsmicznej lub remontów w zatłoczonych obszarach miejskich, gdzie minimalizacja zakłóceń wywołanych budową ma kluczowe znaczenie [298]. Kompozyty epoksydowe wspierają również integrację zaawansowanych metod produkcji cyfrowej, takich jak zautomatyzowane umieszczanie włókien i drukowanie 3D, które pozwalają na precyzyjną kontrolę nad rozmieszczeniem materiału i złożoną geometrią elementów konstrukcyjnych [294]. Innowacje te nie tylko poprawiają wydajność budowy, ale także umożliwiają inżynierom projektowanie lżejszych, mocniejszych i trwalszych konstrukcji, które spełniają zmieniające się wymagania nowoczesnej infrastruktury.

Przemysł materiałów elektrycznych i elektronicznych

Żywica epoksydowa jest również jednym z najczęściej stosowanych tworzyw termoutwardzalnych w urządzeniach wysokiego napięcia, w tym w kondensatorach, płytkach drukowanych, generatorach, silnikach i transformatorach jako izolacja. Przemawiają za tym dobre właściwości mechaniczne i elektryczne, stabilność chemiczna i doskonała przetwarzalność omawianych tworzyw. Zwykle używana do pomiaru wytrzymałości izolacji na przyłożone pole elektryczne wytrzymałość na przebicie napięciem dielektrycznym jest najważniejszym parametrem przy projektowaniu epoksydowych materiałów izolacyjnych [299]. Dlatego też niemal doskonałe epoksydowe materiały izolacyjne wymagają wyższej stabilności termicznej, aby uniknąć wystąpienia przebicia elektrycznego [300]. W konsekwencji kompozyty epoksydowe wzmocnione mikronowymi napełniaczami nieorganicznymi (np. krzemionką, tlenkiem glinu) stały się preferowanymi materiałami izolacyjnymi do zastosowań wysoko napięciowych ze względu na ich wysokie napięcie przebicia dielektrycznego i lepszą odporność termiczną w porównaniu z czystą żywicą epoksydową. W ostatnim czasie wzrosło zainteresowanie stosowaniem nanonapełniaczy jako dodatków do matryc epoksydowych z uwagi na to, że izolacja nanokompozytowa może zapewnić lepsze parametry, takie jak niższe straty dielektryczne i zwiększoną wytrzymałość dielektryczną, odporność na śledzenie i erozję oraz hydrofobowość powierzchni w porównaniu z konwencjonalnymi kompozytami epoksydowymi o mikroskopijnych rozmiarach. Singha

z zespołem [301] zaobserwowali, że przenikalność dielektryczna w nanokompozytach epoksydowych była niższa niż w czystej żywicy epoksydowej i żywicy epoksydowej z mikronizowanym napełniaczem przy niższym stężeniu (zależnym od rodzaju i wielkości napełniacza) w szerokim zakresie częstotliwości. W międzyczasie stwierdzono, że właściwości dielektryczne izolacji są również silnie związane z akumulacją ładunku powierzchniowego. Nanonapełniacze na powierzchni materiałów epoksydowych mogą powodować odpowiednie zmiany właściwości elektrycznych powierzchni i tłumić akumulację ładunku powierzchniowego, prowadząc do obniżenia właściwości dielektrycznych [302].

4. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW EPOKSYDOWYCH

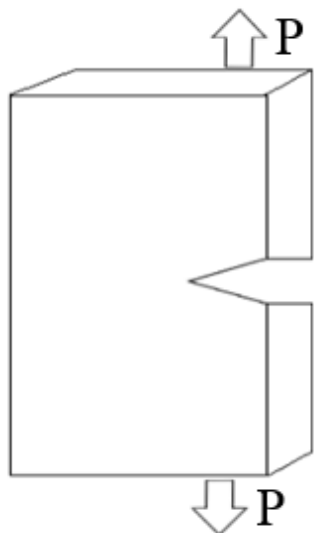
4.1. Właściwości mechaniczne kompozytów epoksydowych

4.1.1. Odporność na propagację pęknięcia

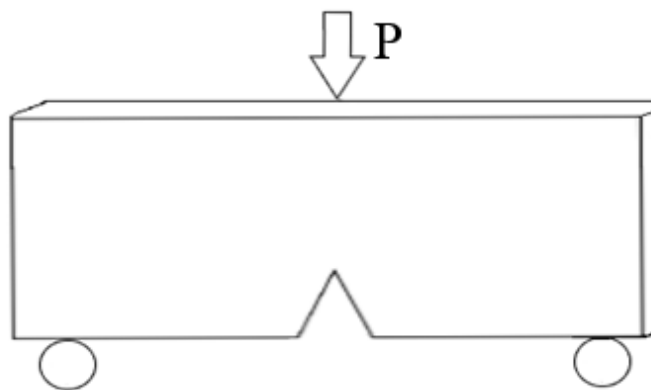
Rozważania teoretyczne wykazały, że naprężenie powodujące pęknięcie w kruchej bryle powinno wynosić około jednej dziesiątej modułu Younga materiału. Zakładając, że typowy moduł żywicy epoksydowej jest rzędu 3 GPa, można by oczekiwać, że wytrzymałość na zniszczenie wyniesie 300 MPa. Dowody eksperymentalne wyraźnie wykazały, że tak nie jest, a wytrzymałość na pękanie żywic epoksydowych rzadko przekracza jedną trzecią tej wartości. Rozbieżność ta została po raz pierwszy zauważona przez Griffitha, który zidentyfikował znaczący wpływ małych defektów na właściwości nośne kruchego materiału izotropowego. Liniowa sprężysta mechanika pęknięcia (LEFM) opiera się na dwóch wzajemnie powiązanych warunkach pęknięcia, analizie energii (podejście G) i zlokalizowania pola naprężeń (podejście K). Pierwszy z nich zakłada, że pęknięcie nastąpi, gdy wystarczająca ilość energii zostanie uwolniona przez wzrost pęknięcia, aby zapewnić wymóg tworzenia nowych powierzchni pęknięcia. LEFM stosuje się do materiałów, które są zgodne z prawem Hooke'a, gdzie zmierzone odkształcenie jest proporcjonalne do przyłożonego naprężenia. Choć wszystkie epoksydy wykazują pewne nieelastyczne odkształcenie wokół wierzchołka pęknięcia, fakt, że większość pozostałego materiału zachowuje się elastycznie, pozwala na pomyślne zastosowanie tej analizy [303].

Pierwszym opracowanym podejściem często stosowanym do scharakteryzowania odporności na pękanie żywic epoksydowych jest analiza współczynnika intensywności naprężeń krytycznych. W tym przypadku pole naprężeń wokół ostrego pęknięcia w liniowym materiale sprężystym można zdefiniować za pomocą współczynnika intensywności naprężeń

K. Współczynnik ten jest obliczany zależnie od tego w jaki sposób przykładana do próbki jest siła co pokazano na rysunku poniżej. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z rozciąganiem próbki, a w drugim z jej trójpunktowym zginaniem. Ogólna postać współczynnika intensywności naprężeń jest wyrażana przez:



$$K = \sigma * Y * \sqrt{\pi a} \quad (7)$$



$$K = \frac{3P \cdot L \cdot a^{1/2}}{2B \cdot w^2} \cdot Y \quad (8)$$

Rysunek 4. Obliczanie współczynnika propagacji pęknięcia w zależności od rodzaju przyłożonego obciążenia

gdzie: Y współczynnik geometryczny uwzględniający rozmiar próbki, a długość pęknięcia, a σ to przyłożone naprężenie nominalne, P to naprężenie, B grubość próbki, w szerokość próbki, L odległość między podporami

Zakłada się, że pęknięcie następuje, gdy K, osiąga wartość krytyczną określaną jako K_C właściwość materiału dla danych warunków badania (temperatura, szybkość itp.).

K_C dla skończonej próbki jest podany jako:

$$K_C = \sigma_C * Y * \sqrt{\pi a} \quad K_C = \frac{3P \cdot L \cdot a^{1/2}}{2B \cdot w^2} \cdot Y$$

gdzie: σ_C naprężenie przyłożone na początku pęknięcia.

W celu określenia K_C konieczna jest zatem znajomość współczynnika geometrycznego Y dla konkretnej zastosowanej geometrii. Takie współczynniki zostały ustalone dla szerokiego zakresu geometrii zawierających pęknięcia i są wymienione w wielu podręcznikach.

W przypadku liniowej sprężystej mechaniki pęknięcia (LEFM) istnieje prosta zależność między K i G . W przypadku pęknięcia typu pierwszego zależność ta przyjmuje postać:

$$G_c = \frac{K_{Ic}^2}{E} \quad \text{dla dwuwymiarowych (płaskich) układów naprężeń (9),}$$

$$G_c = \left(\frac{K_c^2}{E} \right) (1 - \nu^2) \quad \text{dla dwuwymiarowych układów odkształcenia (10)}$$

gdzie: E moduł Younga, a ν współczynnik Poissona.

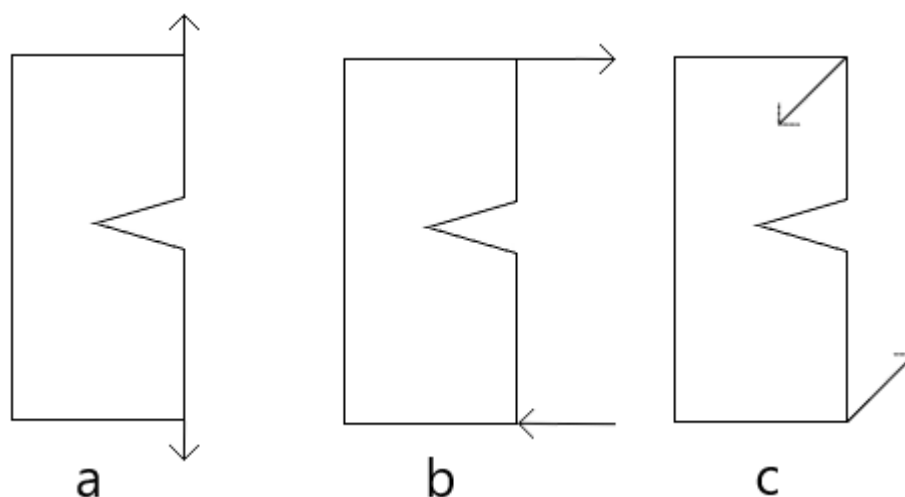
Stosując argument bilansu energii do liniowo sprężystego pękniętego ciała o grubości B poddanego przyłożonemu obciążeniu, możliwe jest określenie krytycznej szybkości uwalniania energii odkształcenia G_c dla wystąpienia pęknięcia:

$$G_c = \frac{P_c^2}{2B} \frac{\partial C}{\partial a} \quad (11)$$

gdzie: C jest podatnością pękniętego ciała dla danej długości pęknięcia a , P_c obciążeniem krytycznym przy którym rozpoczyna się propagacja pęknięcia.

Powyższe równanie stanowi podstawę większości obliczeń G_c , przy czym podstawowym wymogiem jest znajomość zmian podatności próbki w zależności od długości pęknięcia. Zależność podatności od długości pęknięcia można określić analitycznie lub eksperymentalnie, w zależności od złożoności badanej próbki.

Należy zauważyć, że wszystkie rodzaje obciążenia napotkane podczas eksploatacji można podzielić na trzy podstawowe typy, które zostały zaprezentowane na poniższym rysunku (rys 5).

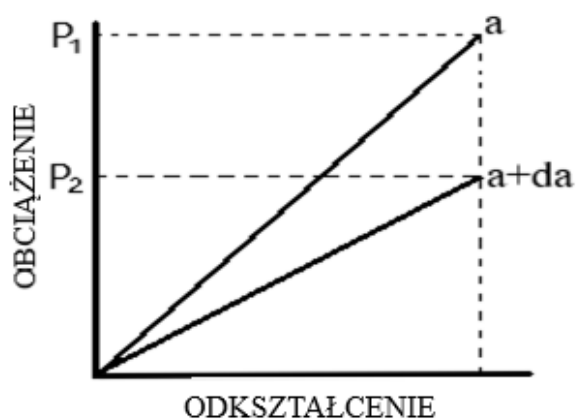


Rysunek 5. Możliwe sposoby pęknięcia kompozytu: a) rozciąganie rozdzielcze, b) ścinanie w płaszczyźnie, c) ścinanie w płaszczyźnie bocznej

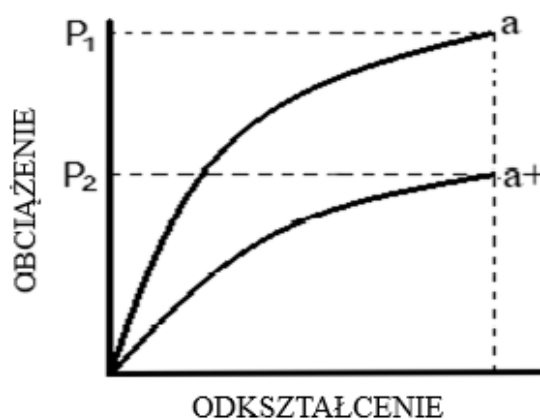
Typ pierwszy odpowiada prostemu rozszczepieniu lub rozciąganiu, typ drugi - ścinaniu w płaszczyźnie, a typ trzeci ścinaniu przeciw płaszczyznowemu. Odształcenie w typy pierwszego jest technicznie najważniejsze z tych trzech, ponieważ reprezentuje najczęściej spotykane warunki obciążenia i generalnie ma najniższą powiązaną energię pęknięcia. Obciążenie tego typu jest również znacznie łatwiejsze do odtworzenia w warunkach laboratoryjnych. Typowe próbki do badań typu pierwszego to próbka z karbem na pojedynczej krawędzi (SEN) i próbka z karbem na pojedynczej krawędzi poddana naprężeniom zginającym (SENB). Są one szczególnie niestabilnymi geometriami, podczas gdy stabilną propagację pęknięć można, w pewnych warunkach, osiągnąć w próbkach z podwójnym skręcaniem i zwartym rozciąganiem. Wybierając dokładne wymiary dla wybranych geometrii próbek, należy najpierw przestrzegać szeregu kryteriów wielkości. Być może najważniejszym z nich jest grubość próbki B . Taka zależność od grubości odnosi się do stanu naprężenia w wierzchołku pęknięcia. Może być on różny w cienkiej płycie lub w znacznie grubszej próbce. Ponieważ naprężenie, przy którym materiał ulega odkształceniu, jest większe w płaskim polu odkształcenia niż w płaskim polu naprężenia, w płaskich warunkach odkształcenia obserwuje się mniejszy rozmiar strefy plastycznej. Efektem tej mniejszej strefy plastycznej jest zmniejszenie zmierzonej wytrzymałości próbki. Przy projektowaniu komponentów do zastosowań nośnych niezwykle ważne jest zatem zapewnienie, że stosowana jest minimalna wartość (odkształcenie płaskie).

Rozwiązania umożliwiające bezpośrednie wyznaczenie G_c istnieją dla powszechnie stosowanych geometrii próbek, takich jak te wymienione wcześniej. Williams zaadaptował

analizę energii odkształcenia dla próbki SENB i opracował następujące wyrażenie dla G_c materiału sprężystego (linia prosta) i dla ciała elastoplastycznego (linia krzywa):



$$G_C = \frac{1}{B} * \frac{dU}{da} \quad (12)$$



$$J_C = \frac{1}{B} * \frac{dU}{da} \quad (13)$$

gdzie: U energia pod krzywą obciążenie-przemieszczenie, B grubość próbki i a długość pęknięcia.

Podczas przeprowadzania testów mechaniki pęknięcia bardzo ważne jest uzyskanie prostego, jednolitego pęknięcia wstępnego. Ogólnie rzecz biorąc, nie jest trudno wprowadzić ostre pęknięcia wstępne do próbek epoksydowych. Często jednak występują trudności z zapewnieniem prostego i jednolitego czoła pęknięcia. Niejednolite pęknięcia skutkują większym poziomem rozproszenia i sztucznie wysoką wartością G_{Ic} .

Niesprężyste mechanizmy deformacji, które zachodzą na końcu ostrego pęknięcia w żywicy epoksydowej, będą miały znaczący wpływ na sposób, w jaki pęknięcie będzie się następnie rozprzestrzeniać. Wielu pracowników w znacznym stopniu wykorzystało geometrię testu podwójnego skręcania, próbując scharakteryzować zarówno wytrzymałość, jak i sposób i stabilność propagacji pęknięć w żywicach epoksydowych [304]. Szeroko zakrojone testy szeregu czystych i modyfikowanych gumą żywic epoksydowych wykazały trzy podstawowe tryby propagacji pęknięć, są to: stabilna propagacja krucha i niestabilna propagacja krucha oraz stabilna propagacja ciągliwa.

Niesprężyste mechanizmy deformacji, które zachodzą na końcu ostrego pęknięcia w żywicy epoksydowej, będą miały znaczący wpływ na sposób, w jaki pęknięcie będzie się następnie rozprzestrzeniać. Wielu pracowników w znacznym stopniu wykorzystało geometrię testu podwójnego skręcania, próbując scharakteryzować zarówno wytrzymałość, jak i sposób

i stabilność propagacji pęknięć w żywicach epoksydowych. Szeroko zakrojone testy szeregu czystych i modyfikowanych gumą żywic epoksydowych wykazały trzy podstawowe tryby propagacji pęknięć. Są to:

- Stabilna propagacja krucha – ten typ propagacji skutkuje płaską, pozbawioną cech powierzchnią pęknięcia i gładką, ciągłą krzywą stosunku obciążenia do odkształcenia. Uważa się, że tego typu zachowanie jest typowe dla klasycznego kruchego pęknięcia. Wykazano, że ten tryb zniszczenia można z powodzeniem scharakteryzować za pomocą unikalnej wartości odkształcenia przy której dochodzi to otwarcia wierzchołka pęknięcia. Dla żywicy epoksydowej DGEBA utwardzonej trietylenotetraaminą wartość ta wynosiła około $0,9 \mu\text{m}$;
- Niestabilna propagacja krucha - powoduje, że pęknięcie postępuje w sposób skokowy, często określany jako zachowanie typu stick-slip. Ponieważ obciążenie, przy którym pęknięcie inicjuje się i zatrzymuje w próbce nie jest takie samo, wielu pracowników podaje wartości inicjacji i zatrzymania. Przejścia, w których propagacja pęknięć zmienia się ze stabilnej kruchej na niestabilną kruchą lub z niestabilnej kruchej na stabilną ciągliwą, zależą od dużej liczby parametrów materiałowych i testowych. Niestabilność pęknięć w tych materiałach może wystąpić z wielu powodów. Po pierwsze, dla niektórych geometrii testowych szybkość uwalniania energii odkształcenia wzrasta wraz ze wzrostem pęknięcia, czyli dG/da jest dodatnie. Drugą możliwością jest to, że energia pęknięcia materiału zmniejsza się wraz ze wzrostem długości pęknięcia, tj. dG/da jest ujemna. Może to nastąpić na przykład w wyniku szkodliwego wpływu środowiska. Inną możliwością jest to, że energia pęknięcia polimeru zmniejsza się wraz ze wzrostem prędkości pęknięcia, dając ujemną wartość dG/da . Wielu badaczy zidentyfikowało fundamentalną rolę płynięcia plastycznego i późniejszego stępienia końcówek pęknięć wokół koncentracji naprężeń w żywicach epoksydowych. Ogólnie rzecz biorąc, stabilne kruche pęknięcie występuje w niższych temperaturach i przy wyższych prędkościach obciążenia. W tych warunkach granica plastyczności materiału jest prawdopodobnie wysoka, a zakres płynięcia plastycznego, a tym samym możliwość wystąpienia stępienia pęknięć, niski. Wraz ze wzrostem temperatury i spadkiem prędkości, pęknięcie ma tendencję do występowania w typie stick-slip, który jest związany z niestabilną propagacją kruchego materiału. W tym przypadku granica plastyczności materiału jest niższa, a na końcu pęknięcia może wystąpić większe odkształcenie plastyczne. W związku z tym pęknięcie stępi się i przybiera bardziej zaokrąglony wygląd. Kiedy pęknięcie w końcu ponownie się

wyostrza, uwolnienie energii jest znacznie większe niż wymagane do utworzenia powierzchni pęknięcia, a pęknięcie przyspiesza, czasami do kilkuset metrów na sekundę, i może ostatecznie rozdzielić się;

- Stabilna propagacja ciągła - daje gładki wykres obciążenia i odkształcenia, podobny do tego obserwowanego w stabilnej propagacji kruchej. Ten rodzaj zniszczenia jest synonimem wysokiego rozproszenia energii, stosunkowo szorstkiej powierzchni pęknięcia, a w rezultacie wyższej wytrzymałości. W wysokich temperaturach i przy bardzo niskich prędkościach odkształcenia pęknięcia często postępują w procesie rozrywania, w którym duża ilość energii jest rozpraszana w plastycznym odkształcaniu materiału i tworzeniu wielu śladów przypominających palce. Oryginalny model uwzględnia przemieszczanie się menisku pomiędzy punktami o mniejszej i większej gęstości [303].

4.1.2. Trójpunktowe zginanie

Wytrzymałość na zginanie jest właściwością mechaniczną związaną z pękaniem, ponieważ jest miarą odporności materiałów na siły rozciągające. Materiały o wysokiej wytrzymałości na zginanie są używane w wyrobach o mniejszej podatności na złamanie brzegów lub całości materiału. Wartość uzyskana w laboratoryjnym oznaczeniu wytrzymałości na zginanie materiału jest związana z wytrzymałością wewnętrzną w połączeniu z efektem defektów

w materiale. Obecność defektów jest kluczowym parametrem, ponieważ powodują one koncentrację naprężeń, w szczególności w materiałach kruchych. Podczas zginania próbka wykazuje trzy różne strefy odkształcenia. Pierwszą z nich jest strefa ściskania, którą tworzy płaszczyzna w pobliżu punktu, do którego przyłożona jest siła. Druga to strefa rozciągania, która znajduje się na płaszczyźnie styku z podporami. Trzecią strefę obojętną tworzy granica styku dwóch wcześniej wymienionych stref [306].

Sztwność lub moduł sprężystości (moduł Younga) materiału jest miarą odporności na odkształcenia pod obciążeniem. Kompozyt o wysokim module sprężystości ulegnie jedynie niewielkiemu odkształceniu, gdy zostanie poddane działaniu sił zewnętrznych. Oznacza to, że siły rozciągające generowane w innych częściach uzupełnienia mogą być niewielkie, co zmniejsza ryzyko złamania. Moduł sprężystości obliczany jest ze wzoru:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \text{ [GPa]} \quad (14)$$

gdzie ϵ to względne odkształcenie liniowe, a σ to naprężenie zginające.

Naprężenie zginające lub po prostu zginanie, występuje, gdy obiekt jest poddawany działaniu sił zewnętrznych, które powodują jego zginanie lub deformację. W inżynierii zrozumienie i analiza tego zjawiska mają znaczący wpływ na projektowanie i ocenę integralności strukturalnej różnych komponentów.

Przed zbadaniem tego zjawiska kluczowe jest ustalenie jasnej definicji i rozpoznanie jego znaczenia. Naprężenie zginające to wewnętrzne odkształcenie, które powstaje w materiale, gdy ulega on deformacji pod wpływem przyłożonego momentu zginającego. Ponieważ materiały poddawane są obciążeniom zewnętrznym, takim jak siły lub momenty, ich odporność na zginanie może znacząco wpływać na ich właściwości konstrukcyjne.

Zrozumienie obciążenia zginającego ma kluczowe znaczenie w różnych dyscyplinach inżynieryjnych, w tym w inżynierii lądowej, mechanicznej i lotniczej. Inżynierowie muszą brać je pod uwagę podczas projektowania konstrukcji takich jak mosty, belki i skrzydła samolotów, aby zapewnić bezpieczeństwo i niezawodność tych krytycznych elementów. Analizując odkształcenia spowodowane zginaniem, inżynierowie mogą określić maksymalne obciążenie, jakie konstrukcja może wytrzymać przed uszkodzeniem, co pozwala im podejmować świadome decyzje projektowe.

Na wielkość i rozkład obciążenia zginającego w materiale wpływa kilka czynników. Po pierwsze - właściwości mechaniczne materiału, w tym jego moduł sprężystości, granica plastyczności i elastyczność mogą znacząco wpływać na generowane naprężenia. Po drugie - istotny jest kształt i wymiary obiektu poddawanego zginaniu. Obiekty o większym przekroju poprzecznym i zwiększonym momencie bezwładności są w stanie wytrzymać większe naprężenia zginające. Co więcej, rodzaj obciążenia zastosowanego do materiału może również wpływać na obciążenie odkształcające. Moment zginający jest największy w punkcie przyłożenia siły i maleje on wraz z oddalaniem się od tego punktu. Ponadto czynniki środowiskowe, takie jak zmiany temperatury i korozja, mogą dodatkowo wpływać na zachowanie materiałów podczas zginania, podkreślając potrzebę kompleksowej analizy naprężeń w rzeczywistych scenariuszach.

Zrozumienie zachowania materiałów pod wpływem różnych rodzajów naprężeń strukturalnych i ustalenie w jaki sposób siły oddziałują na elementy konstrukcyjne, jest bardzo ważne. Na przykład, czyste odkształcenie zginające jest fundamentalną koncepcją w mechanice, która pokazuje symetrię obciążenia i ugięcia w obiektach. Występuje ono, gdy obiekt doświadcza równomiernego odkształcenia wzdłuż swojej długości, co skutkuje

symetrycznym obciążeniem i ugięciem. Równomierny rozkład sił w czystym obciążeniu zginającym prowadzi do przewidywalnych wzorców odkształceń, co jest niezbędne przy projektowaniu i analizowaniu różnych konstrukcji.

Jednak rzeczywiste zastosowanie naprężeń wywołanych krzywizną tylko czasami jest tak proste, jak w przypadku czystego zginania. Poprzeczne naprężenie zginające zwiększa złożoność, powodując niejednorodne odkształcenie materiałów, co skutkuje różnymi poziomami obciążenia i ugięcia wzdłuż długości obiektu. Ten rodzaj odkształcenia występuje zwykle, gdy obiekt doświadcza nierównomiernego zginania, co prowadzi do nierównomiernego obciążenia i ugięcia. Zjawisko to można często zaobserwować w sytuacjach, w których przyłożony moment zginający zmienia się na całej długości materiału. Taki rodzaj naprężenia zginającego jest bardzo ważny w scenariuszach, w których siły zewnętrzne nie są równomiernie rozłożone, takich jak belki z obciążeniami punktowymi lub konstrukcje doświadczające mimośrodowych warunków obciążenia.

Trójpunktowa próba zginania jest techniką stosowaną do określania właściwości zginania materiałów. Ta metoda testowania mierzy siłę wymaganą do zginania belki i jej odporność na zginanie, dostarczając krytycznych informacji na temat zachowania materiału pod obciążeniem. Przyłożenie obciążenia w punkcie środkowym belki podpartej na jej końcach pozwala ocenić reakcję materiału na odkształcenie, zapewniając wgląd w jego wytrzymałość na zginanie, sztywność i ogólną wydajność pod wpływem sił zginających.

Jedną ze znaczących zalet testu zginania trójpunktowego jest jego prostota. Geometria próbki jest prosta, a proces przygotowania jest opłacalny, dzięki czemu jest dostępny dla szerokiego zakresu zastosowań. Test ten można również dostosować do pomiarów w wysokich temperaturach, co dodatkowo poszerza jego użyteczność.

Naprężenie (σ) i odkształcenie (ϵ) podczas trójpunktowego zginania można opisać następującymi zależnościami:

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (15)$$

$$\epsilon = \frac{3d\Delta}{2L^2} \quad (16)$$

gdzie: P siła zewnętrzna, L odległość między podporami, b szerokość poprzecznego przekroju próbki, d wysokość poprzecznego przekroju próbki, a Δ strzałka ugięcia [306].

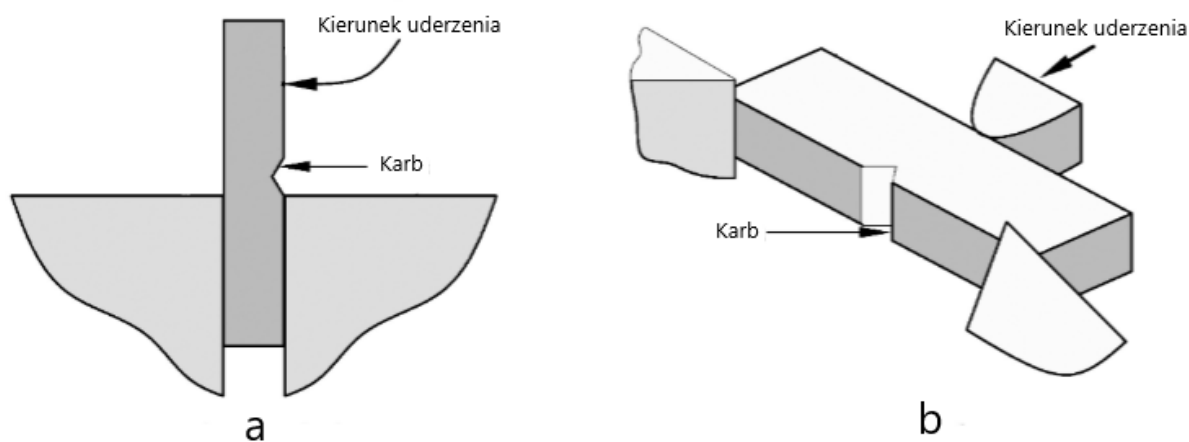
4.1.3. Udarność

Udarność określa odporność materiału kompozytowego na uderzenie i jest określana jako ilość energii jaka jest potrzebna, aby nastąpiło zniszczenie próbki. Tym co odróżnia badanie udarności od badań rozciągania przy stałych prędkościach deformacji jest wysoka prędkość pęknięcia spowodowana tym, że siła przyłożona jest w szybki i gwałtownie rosnący sposób. Powoduje to, że trudno jest określić naprężenie określające odporność materiału.

W zależności od rodzaju badanego materiału polimerowego oraz ich zastosowania rozróżniamy następujące metody pomiaru udarności: metoda Izod'a, metoda Charpy'ego, metoda spadającego ciężaru, metoda rozciągania przy dużych prędkościach.

Metody Charpy'ego i Izod'a polegają na uderzeniu próbki kompozytu młotem wahadłowym. Próbka ma kształt prostopadłościanu i znajdować się na niej wycięty karb. Wprowadzenie takiego nacięcia powoduje zmniejszenie rozrzutu wyników poprzez obniżenie wpływu wad obecnych w materiale (pęknięcie będzie postępowało w miejscu nacięcia, a nie tam, gdzie może występować wada w strukturze). Energia potrzebna do złamania próbki jest wyliczana na podstawie różnicy energii kinetycznej młota przed i po zderzeniu z próbką.

Różnicą jaka występuje między tymi dwoma metodami jest umocowanie próbki w aparacie. W przypadku metody Izod'a próbka jest umocowana jednym końcem, a młot uderza w drugi koniec, natomiast w metodzie Charpy,ego uderzenie jest w środek próbki i umocowane na dwóch końcach.



Rysunek. 6 Mocowanie próbki i kierunek uderzenia w badaniu udarności w: a) metodzie Izoda, b) metodzie Charpy'ego

Odporność materiału na uderzenie jest wyrażona jako energia zerwania w przypadku metody rozciągania i spadającego ciężaru, lub jako energia na jednostkę długości karbu w przypadku metod Izod'a i Charpy'ego [305].

Wytrzymałość kompozytów na uderzenie jest zależna od geometrii próbki, a więc współczynnik wytrzymałości nie jest wielkością stałą dla danego materiału. Wytrzymałość próbkę spada wraz z grubością próbki. Również obecność nacięcia w postaci karbu ma wpływ na udarność badanej próbki. Karb działa jako punkt koncentracji naprężeń które jest tym większe, im bardziej ostry jest karb. Zależność tą można opisać następującym równaniem:

$$\sigma_{max} = \sigma_o \cdot \left(1 + 2 \sqrt{\frac{a}{p}}\right) \quad (17)$$

gdzie: σ_{max} naprężenie maksymalne na wierzchołku karbu, σ_o działające naprężenie, a długość karbu, a p promień krzywizny karbu.

Zauważono, że energia pęknięcia podczas uderzenia zmienia się w zależności od sposobu pęknięcia. Z tego powodu jest możliwość, aby charakterystykę udarową materiału przedstawić z użyciem parametru G_C zamiast specyficznej energii. Energię można wyrazić za pomocą współczynnika krytycznego prędkości wyzwolenia energii odkształcenia G_C oraz współczynnika geometrycznego ustalonego w sposób eksperymentalny [305]:

$$U_c = G_C * B * w * \Phi \quad (18)$$

gdzie: B grubość próbki, w szerokość próbki

Drugą przyczyną spadku udarności w obecności karbu na próbce jest to, że na jego wierzchołku prędkość deformacji jest bardzo duża co skutkuje wystąpieniem kruchego pęknięcia. Materiał kruchy jest mniej wytrzymały na uderzenie niż ciągliwy. Trzecia przyczyna jest związana tym, że pęknięcie pod wpływem uderzenia bez karbu na próbce przebiega dwuetapowo: etap inicjacji i etap propagacji pęknięcia. W przypadku próbki naciętej większość energii jest zużywana do propagacji pęknięcia.

Udarność podobnie jak inne właściwości mechaniczne, są funkcją ich orientacji molekularnej. Uderzenie zgodne z kierunkiem orientacji daje większą wytrzymałość, natomiast w kierunku poprzecznym niższą. Jest to spowodowane tym, że zerwanie wiązań wewnątrz cząsteczkowych wymaga większej siły niż zerwanie wiązań międzycząsteczkowych. Udarność jest także funkcją innych czynników takich jak: masa cząsteczkowa, krystaliczność, obecność i ilość plastyfikatora. Wyższa masa cząsteczkowa oznacza wyższą odporność na uderzenie, do osiągnięcia pewnego poziomu, powyżej którego ustala się. Dodatek plastyfikatora również zwiększa odporność materiału, ponieważ obniża jego T_g [305].

4.2. Właściwości termiczne kompozytów epoksydowych

4.2.1. Termograwimetria

Analiza termograwimetryczna lub termiczna analiza grawimetryczna (TGA) to metoda analizy termicznej, w której zmiany właściwości chemicznych i fizycznych materiałów są mierzone w funkcji rosnącej temperatury (przy stałej szybkości ogrzewania) lub w funkcji czasu (przy stałej temperaturze i/lub stałej utracie masy). TGA może dostarczyć informacji na temat zjawisk chemicznych, takich jak desolwatacja (zwłaszcza odwodnienie), rozkład i reakcje ciało stałe-gaz (np. utlenianie lub redukcja) [306].

Podobnie TGA może dostarczać informacji o zjawiskach fizycznych, takich jak przemiany fazowe drugiego rzędu, w tym parowanie, sublimacja, absorpcja i desorpcja. TGA można wykorzystać do oceny stabilności termicznej materiału. Jest ona zazwyczaj stosowana do badania stabilności termicznej polimerów. W pożądanym zakresie temperatur, jeśli materiał jest stabilny termicznie, nie będzie obserwowanej zmiany masy. Znikoma utrata masy odpowiada niewielkiemu lub żadnemu nachyleniu śladu TGA. TGA podaje również górną temperaturę stosowania materiału. Po przekroczeniu tej temperatury materiał zacznie ulegać degradacji.

Dwie najważniejsze informacje z TGA to temperatura początku utraty masy i masa resztkowa. Temperatura początku utraty masy to temperatura, w której rozpoczyna się

utlenianie. Jeśli więc temperatura ta jest wyższa, oznacza to, że próbka jest bardziej stabilna i może być używana w zastosowaniach wysokotemperaturowych. Wielu badaczy przeprowadziło analizę TGA kompozytów epoksydowych. Niektóre z nich omówiono poniżej:

Neiman z zespołem [321] badali degradację termiczną żywic epoksydowych w układzie statycznym w zakresie temperatur 300°C - 450°C. Reakcja przebiega bez okresu indukcji, a szybkość początkowa jest maksymalna. Szybkość W wzrasta wraz z temperaturą zgodnie z prawem $W = Ae^{-E/RT}$. Efektywna energia aktywacji wynosiła 35 kcal/mol. Produkty reakcji składają się z gazów, żywicznej cieczy i stałej pozostałości. Ciecz ma praktycznie taką samą charakterystykę widmową w podczerwieni jak początkowy związek epoksydowy. W widmie podczerwonym pozostałości pasma charakterystyczne dla grupy epoksydowej są nieobecne. Wśród produktów ciekłych znaleziono wodę i formaldehyd. Metan i tlenek węgla wykryto w dużych ilościach metodą chromatograficzną. Podczas rozkładu termicznego nieutwardzonej żywicy epoksydowej frakcja niskocząsteczkowa ulatnia się, a frakcja wysokocząsteczkowa rozkłada się uwalniając rodnik, który izomeryzuje i rozkłada się na tlenek węgla i metylen. Rodnik metylowy pobiera atom wodoru z polimeru i jest przekształcany w metan. Rodnik $RO\dot{C}H_2$ utworzony po uwolnieniu grupy epoksydowej daje formaldehyd. Wśród produktów gazowych powstałych podczas degradacji termicznej żywicy epoksydowej utwardzonej polietylenem poliaminy stwierdzono obecność w wydzielających się gazach H_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_6 i C_3H_8 . Etan, etylen, propylen i propan są prawdopodobnie wytwarzane przez rozkład rodnika polietyleno poliaminy. Termooksydacyjna degradacja żywic epoksydowych została zbadana w układzie statycznym. Wykazano, że reakcja ma charakter rozgałęziający się i przebiegający łańcuchowo.

Wang i współpracownicy [307] zbadali stabilność termiczną czystej żywicy epoksydowej i kompozytów epoksydowych wypełnionych grafitem ekspandowanym 4,5% przy użyciu systemu TA Q50 TGA. Próbkę ogrzewano do temperatury 600°C z szybkością 10°C/min w atmosferze azotu. Stwierdzono, że początkowe temperatury rozkładu wynosiły odpowiednio 318°C, 329°C i 348°C. Doszli do wniosku, że próbki poddane obróbce powierzchniowej mają lepszą kompatybilność niż próbki niepoddane obróbce, co w konsekwencji poprawia stabilność termiczną.

Gu z badaczami [308] przeprowadzili analizy termogravimetryczne próbek modyfikowanych nanopłytkami grafenowymi (GNP) i funkcjonalizowanymi nanopłytkami grafenowymi przy prędkości 10 C/min (atmosfera argonu), w całym zakresie temperatur (40-800°C) za pomocą STA 449F3. Stwierdzili, że wskaźnik żaroodporności wynosi odpowiednio 192°C (czysta żywica), 195°C (0,5% funk. GNP), 199°C (10% funk. GNP), 200°C (20% funk.

GNP) i 203°C (30% funk. GNP) i doszli do wniosku, że stabilność termiczna nanokompozytów funk. GNP/EP ulega stopniowej poprawie wraz ze wzrostem dodatku funkcjonalizowanych GNP.

Xu z zespołem badaczy [309] przeprowadzili analizę TGA kompozytów wypełnionych cząstkami azotku boru i azotku glinu z lub bez obróbki powierzchniowej przy użyciu PERKIN ELMER TGA7 i zmierzili utratę masy przy ogrzewaniu do 600°C przy 20°C/min w atmosferze azotu. Stwierdzono, że utrata masy próbek poddanych działaniu środków silanowych jest wyższa niż próbek poddanych działaniu acetonu i kwasów (kwasu azotowego i siarkowego). Yu i współpracownicy [310] zbadali ilość h-BN w kompozytach za pomocą analizatora termogravimetrycznego TG 209 F1 (NETZSCH, Niemcy) w atmosferze powietrza z szybkością ogrzewania 10°C/min. Próbki zostały podgrzane do 700°C, a na podstawie krzywej utraty masy stwierdzono trzy znaczące spadki. Pierwszy, który pojawił się w zakresie temperatur około 145 °C-270 °C, przypisano pirolizie składników o niskiej masie cząsteczkowej. Drugi pik w zakresie temperatur 270°C-420°C należy przypisać rozkładowi żywicy epoksydowej. Ostatnia wyraźna utrata masy nastąpiła w temperaturze 420°C-620°C z powodu spalania resztkowego węgla żywicy epoksydowej w atmosferze powietrza.

Zespół pod kierownictwem Liang [311] przygotowali próbki nanokompozytowe z 1% napełniaczy tlenek krzemu lub tlenek glinu oraz próbki mikro-kompozytowe z 20% napełniaczy. Nano-mikro (hybrydowe) próbki kompozytowe (z użyciem tlenku krzemu lub glinu) przygotowano przez zdyspergowanie 1% nanonapełniaczy i 20% mikronapełniaczy w żywicy epoksydowej. Analizę TGA przeprowadzono na urządzeniu PerkinElmer TGA7 w celu uzyskania informacji na temat stabilności termicznej. Analizę TGA przeprowadzono w środowisku azotu. Podczas testu temperatura w komorze testowej wzrosła z 30°C do 800°C przy szybkości ogrzewania 10°C/min. Od 800°C do 850°C atmosfera zmieniła się z azotu na powietrze, a szybkość ogrzewania wynosiła 10°C/min. Stwierdzono, że wskaźnik utraty masy mikro-kompozytu i nano-mikro-kompozytu jest znacznie niższy w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej, a próbki wypełnione tlenkiem krzemu wykazywały bardzo podobny wzór do próbek wypełnionych tlenkiem glinu.

Meenakshi z zespołem [320] analizowali wpływ modyfikacji powierzchni włókien naturalnych na właściwości mechaniczne, termiczne, higrotermiczne i absorpcję wody kompozytów hybrydowych wzmocnionych włóknami lnianymi, sizalowymi i szklanymi. Stwierdzono znaczny wzrost właściwości mechanicznych włókien sizalowych i lnianych poddanych obróbce alkalicznej. Wytrzymałość na rozciąganie, zginanie i uderzenia próbek hybrydowych wzmocnionych włóknem szklanym / lnianym poprawiła się odpowiednio o 58%,

36% i 51% po powierzchniowej obróbce alkalicznej. Ponadto zbadano analizę higrotermiczną i zdolność absorpcji wody, a także przeanalizowano właściwości wiązania międzyfazowego za pomocą obrazów ze skaningowego mikroskopu elektronowego. Analiza termiczna przy użyciu analizatora termograwimetrycznego wykazała, że temperatura rozkładu kompozytów wzmocnionych włóknami hybrydowymi wynosi od 306 do 312°C. Podsumowując, obróbka powierzchniowa poprawia wydajność włókien naturalnych w kompozytach wzmocnionych włóknami hybrydowymi, w szczególności włóknem lnianym.

4.2.2. Różnicowa kalorymetria skaningowa

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) jest podstawową techniką pomiaru właściwości termicznych materiałów w celu ustalenia związku między temperaturą, a określonymi właściwościami fizycznymi substancji i jest jedyną metodą bezpośredniego określania entalpii związanej z interesującym nas procesem. Kalorymetria jest często stosowana w chemii, biochemii, biologii komórkowej, biotechnologii, farmakologii, a ostatnio także w nanonauce do pomiaru właściwości termodynamicznych biomolekuł i materiałów o rozmiarach nano. Wśród różnych typów kalorymetrów popularny jest różnicowy kalorymetr skaningowy. Jest to aparat do analizy termicznej mierzący, jak zmieniają się właściwości fizyczne próbki wraz z temperaturą w czasie. Innymi słowy, urządzenie to jest przyrządem do analizy termicznej, który określa temperaturę i przepływ ciepła związany z przemianami materiału w funkcji czasu i temperatury. Podczas zmiany temperatury aparat mierzy ilość ciepła, która jest nadmiernie wypromieniowywana lub pochłaniana przez próbkę na podstawie różnicy temperatur między próbką a materiałem odniesienia [312].

W oparciu o mechanizm działania aparatu możemy wyróżnić dwa typy kalorymetrów: różnicowy kalorymetr ze strumieniem ciepła i z kompensacją mocy. W kalorymetrze ze strumieniem ciepła, materiał próbki zamknięty w szalce i pusta szalka referencyjna są umieszczone na dysku termoelektrycznym otoczonym piecem. Piec jest ogrzewany z liniową szybkością grzania, a ciepło jest przekazywane do próbki i szalki referencyjnej przez dysk termoelektryczny [313]. Jednak ze względu na pojemność cieplną (c_p) próbki, wystąpi różnica temperatur między próbką a szalkami referencyjnymi, która jest mierzona za pomocą termopar powierzchniowych, a wynikający z tego przepływ ciepła jest określany przez termiczny odpowiednik prawa Ohma:

$$q = \frac{\Delta T}{R} \quad (19)$$

gdzie: q przepływ ciepła próbki, ΔT różnica temperatur między próbką a odniesieniem, a R rezystancja dysku termoelektrycznego.

W kalorymetrze z kompensacją mocy, próbka i naczynia referencyjne są umieszczone w oddzielnych piecach ogrzewanych przez oddzielne grzejniki [314]. Próbka i odniesienie są utrzymywane w tej samej temperaturze, a różnica w mocy cieplnej wymaganej do utrzymania ich w tej samej temperaturze jest mierzona i wykreślana jako funkcja temperatury lub czasu.

Różnicowa kalorymetria skaningowa jest termodynamicznym narzędziem do bezpośredniej oceny poboru energii cieplnej, która zachodzi w próbce podczas regulowanego wzrostu lub spadku temperatury. Ta metoda badawcza jest szczególnie stosowana do monitorowania zmian przejść fazowych [315].

DSC jest powszechnie stosowana do badania temperatur przejścia, które są nazywane pojedynczym przejściem materiału z jednej fazy do drugiej. Temperatury przejścia termicznego (T_i ; temperatury topnienia) próbek są określane w roztworze, ciele stałym lub fazach mieszanych, takich jak zawiesiny.

T_g jest ważną właściwością materiału, gdy mówimy o kompozytach do konkretnego zastosowania końcowego. T_g to temperatura, w której polimer termoutwardzalny przechodzi ze stanu sztywnego do bardziej elastycznego lub gumowego. Powszechnie wiadomo, że „normalny” stan większości polimerów termoutwardzalnych w temperaturze pokojowej jest sztywny (amorficzne ciało stałe). Poniżej T_g łańcuchy molekularne żywic termoutwardzalnych nie mają wystarczającej energii, aby mogły się poruszać (cząsteczki są zamrożone w miejscu jako sztywna struktura ze względu na krótką długość łańcucha, grupy molekularne oddzielające się od łańcucha i zazębiające się ze sobą). Ponadto, gdy żywica polimerowa jest podgrzewana, cząsteczki żywicy zyskują energię i mogą zacząć się poruszać. Amorficzna, sztywna struktura termoutwardzalnej żywicy polimerowej przekształca się w elastyczną strukturę (stan gumy) po osiągnięciu określonego poziomu energii cieplnej, a cząsteczki polimeru mogą swobodnie poruszać się wokół siebie. Ten punkt przejścia nazywany jest temperaturą zeszklenia [316].

Podsumowując, temperatura użytkowania żywic polimerowych powinna być zawsze niższa od T_g . Jeśli kompozyty zostaną użyte powyżej ich T_g , szybko stracą swoje właściwości mechaniczne (wytrzymałość i sztywność) i będą nadal utrzymywać pewne właściwości mechaniczne, dopóki temperatura nie osiągnie temperatury topnienia (T_m). Temperatura krystalizacji (T_k) jest związana z punktem, w którym możliwa jest modyfikacja ułożenia łańcucha polimeru. Po osiągnięciu T_k pojawiają się uporządkowane krystaliczne obszary łańcucha, zwane lamelami. Jednak w strukturze nadal pozostają obszary amorficzne. Należy zauważyć, że krystalizacja jest egzotermicznym pikiem na krzywej DSC. Temperatura T_k jest

wyższa niż T_g , ale wciąż niższa niż T_m . Temperatura topnienia (T_m) to punkt, w którym łańcuchy polimerowe tracą swoje wiązania i zamieniają się w ciecz. Proces ten nazywany jest przejściem endotermicznym. Ogólnie rzecz biorąc, T_m dla polimeru termoutwardzalnego jest wyższa niż jego T_g . W temperaturach powyżej T_g , ale poniżej T_m , żywica polimerowa jest w stanie gumowatym, a materiał może wykazywać duże odkształcenia przy stosunkowo niskim obciążeniu.

Widzimy zatem jak ważne są temperatury przejść fazowych dla ustalenia warunków użytkowania kompozytów epoksydowych. Dlatego prowadzone są badania w celu sprawdzenia w jaki sposób poszczególne stosowane wzmocnienia, czy to konwencjonalne czy w skali nano, wpływają na przemiany fazowe matrycy epoksydowej.

Na przykład Gupta i współpracownicy [317] wykorzystali DSC do zbadania wpływu hybrydyzacji na właściwości termiczne włókien juty/sizalu w kompozytach na bazie żywic epoksydowych. Badanymi przypadkami były: juta (J1), sizal (S1), 50% juty + 50% sizalu (H1), 25% juty + 75% sizalu (H2) i 75% juty + 25% sizalu (H3). Kompozyty zostały wyprodukowane przy użyciu techniki ręcznego układania i całkowitego obciążenia włóknami wynoszącego 30%. Stwierdzono, że hybrydyzacja pozytywnie wpływa na T_g kompozytów. Wartości T_g stwierdzone dla próbek H1 wynosiły 73,86 C, dla przypadku H2 wynosiły 72,86 C, podczas gdy dla H3 wartość T_g wynosiła 68,36 C w porównaniu z T_g matrycy (65,16 C). Ponadto temperatura egzotermiczna (T_d) dla kompozytów hybrydowych i włókien naturalnych wykazywała wyższe wartości niż czysta matryca.

Pereira i partnerzy [318] wykorzystali DSC do zbadania wpływu hybrydyzacji na właściwości termiczne czystego sizalu i hybrydowych kompozytów epoksydowych. Można zauważyć, że dominują dwa zjawiska, endotermiczne i egzotermiczne, odpowiednio około 100°C i 375°C. Sizal + curauá to próbka, która pochłonęła najwięcej ciepła w przypadku zjawiska endotermicznego i ta, która najmniej uwolniła ciepło w przypadku zdarzenia egzotermicznego.

Gupta i Srivastava [319] opisali zachowanie termiczne kompozytu epoksydowego sizal/juta przy użyciu kalorymetru różnicowego. Kompozyt wykazywał temperaturę zeszklenia w zakresie od 65°C do 73°C. Odnotowano jedynie niewielkie różnice w temperaturze rozkładu i krystalizacji kompozytu. Temperatura krystalizacji kompozytu waha się od 348°C do 357°C. Ponadto wszystkie kompozyty wykazywały taką samą entalpię 28,46 J/g.

4.3. Projektowanie eksperymentu

Projektowanie eksperymentów (ang. Design of Experiments - DOE) to skuteczna procedura planowania eksperymentów, dzięki której uzyskane dane mogą być analizowane w celu uzyskania prawidłowych i obiektywnych wniosków. Ustrukturyzowana, zorganizowana metoda określania związku między czynnikami wpływającymi na proces a wynikiem tego procesu jest znana jako „projektowanie eksperymentów”. W eksperymentach celowo zmieniamy jedną lub więcej zmiennych procesowych (lub czynników) w celu zaobserwowania wpływu zmiany na jedną lub więcej zmiennych odpowiedzi. Projektowanie eksperymentów (DOE) jest skuteczną procedurą planowania eksperymentów, dzięki czemu uzyskane dane mogą być analizowane w celu uzyskania prawidłowych i obiektywnych wniosków. DOE rozpoczyna się od określenia celu eksperymentów i wyboru czynników procesowych do badania. Projekt eksperymentów jest ustanowienie szczegółowego planu eksperymentów przed wykonaniem eksperymentu zostaną wybrane projekty eksperymentalne Maksymalizuje ilość „informacji”, które można uzyskać dla danej ilości efektu eksperymentalnego [322].

Korzyści z projektowania eksperymentów:

- projekt eksperymentalny obejmuje manipulowanie zmienną niezależną w celu zaobserwowania wpływu na zmienną zależną. Umożliwia to określenie związku przyczynowo skutkowego;
- oprócz kontrolowania zmiennej niezależnej, eksperymentator stara się wyeliminować niepożądane zmienne zewnętrzne;
- kontrola nad zmiennymi zewnętrznymi jest zwykle większa niż w przypadku innych metod badawczych;
- ze względu na ścisłe warunki i kontrolę eksperymentator może ponownie przeprowadzić eksperyment i powtórzyć lub „sprawdzić” swoje wyniki. Powtarzanie jest bardzo ważne, ponieważ uzyskanie podobnych wyników daje większe zaufanie do wyników.

Klasyczna metoda eksperymentowania jest droższa i ogranicza się do jednego czynnika na raz, a inne czynniki są stałe. Nie pokazuje to efektu interakcji, który może istnieć między niektórymi czynnikami, w wyniku czego trudno jest określić optymalne stężenie.

Pojedynczy zintegrowany projekt, który pozwala na zmiany więcej niż jednego czynnika na raz i pozwala na określenie efektów interakcji, a także dostarcza więcej informacji na temat efektów człowieka. Zalety dobrze zaplanowanych eksperymentów to: więcej

informacji na eksperymenty, skrócony czas realizacji, lepsza skuteczność, większa wiarygodność informacji, zdolność do interakcji i bardziej wiarygodne przewidywanie [322].

Projektowanie eksperymentów jest wielofunkcyjnym narzędziem, które może być wykorzystywane w różnych sytuacjach do identyfikacji ważnych czynników wejściowych (zmienna wejściowa) i sposobu, w jaki są one powiązane z wynikami (zmienna odpowiedzi). Dlatego DOE wykorzystuje głównie „twarde narzędzia” [323]. Ponadto DOE to podstawowa analiza regresji, która może być stosowana w różnych sytuacjach. Powszechnie stosowane typy projektów są następujące [324]:

- porównanie - jest to jeden czynnik spośród wielu porównań w celu wybrania najlepszej opcji, która wykorzystuje test t, test Z lub test F;
- przegląd zmiennych - są to zazwyczaj dwupoziomowe projekty czynnikowe mające na celu wybranie ważnych czynników (zmiennych) spośród wielu, które wpływają na wydajność systemu, procesu lub produktu;
- identyfikacja funkcji transferu - jeśli zidentyfikowano ważne zmienne wejściowe, związek między zmiennymi wejściowymi a zmienną wyjściową można wykorzystać do dalszej eksploracji wydajności systemu, procesu lub produktu za pomocą funkcji transferu;
- optymalizacja systemu - funkcja transferu może być wykorzystana do optymalizacji poprzez przeniesienie eksperymentu do optymalnego ustawienia zmiennych. W ten sposób można poprawić wydajność systemu, procesu lub produktu;
- robust design - zajmuje się redukcją zmienności w systemie, procesie lub produkcji bez eliminacji jej przyczyn. Pionierem projektowania odpornego był dr Genichi Taguchi, który uczynił system odpornym na zakłócenia (czynniki środowiskowe i niekontrolowane są uważane za zakłócenia). Ogólnie rzecz biorąc, czynniki powodujące zmienność produktu można podzielić na trzy główne grupy: zewnętrzne/środowiskowe (takie jak temperatura, wilgotność i kurz); wewnętrzne (zużycie maszyny i starzenie się materiałów); zmienność między jednostkami (różnice w materiałach, procesach i sprzęcie).

Mimo, że narzędzia DOE nie są nowymi technikami, ich zastosowanie gwałtownie rozszerzyło się na obszary naukowe, w tym poprawę jakości produktów/procesów [325], optymalizację produktów [326] i usługi w ciągu ostatnich dwóch dekad. Szkolenia i najnowsze

przyjazne dla użytkownika komercyjne i niekomercyjne pakiety oprogramowania statystycznego znacząco przyczyniły się do ekspansji DOE w badaniach w tym okresie.

Zastosowanie DOE w badaniach rozpoczęło się w latach dwudziestych XX wieku od badań Fishera w rolnictwie. Ponad cztery dekady później jej zastosowanie w badaniach było znikome. Znaczące wykorzystanie DOE w projektach badawczych zauważono pod koniec lat 60. i 70. ubiegłego wieku. Tak więc osiągnięcie znaczącego zastosowania DOE w badaniach zajęło około 50 lat. Ponieważ w tym okresie nie było pakietów oprogramowania, które sprzyjałyby jego zastosowaniu, DOE nie oznaczało silnej ekspansji. Dzięki edycji i rozwojowi oprogramowania w latach 90. i późniejszych, wykorzystanie DOE w badaniach w różnych dziedzinach nauki gwałtownie wzrosło. Zastosowanie DOE w przyszłości można przewidzieć za pomocą modelu regresji liniowej, który opiera się na danych z przeszłości z ponad 18 lat. W związku z tym można oczekiwać, że ekspansja wykorzystania DOE będzie kontynuowana w przyszłości, w tym jej zastosowanie w istniejących i nowych obszarach naukowych [324].

DOE jako metoda naukowa była najbardziej popularna w dziedzinach naukowych takich jak medycyna, inżynieria, biochemia, fizyka i informatyka. Jej zastosowanie w tych obszarach stanowi około 50% w porównaniu do wszystkich innych obszarów naukowych. Tylko medycyna stanowi około 18%, podczas gdy inżynieria i biochemia razem stanowią 20%, a fizyka i informatyka razem stanowią 13%.

Poniżej wymieniono ogólne praktyczne kroki i wytyczne dotyczące planowania i przeprowadzania DOE:

- określenie celów - jest to lista problemów, które mają zostać zbadane;
- definicja zmiennej odpowiedzi - jest to mierzalny wynik eksperymentu oparty na zdefiniowanych celach;
- określenie czynników i poziomów - wybór zmiennej niezależnej (czynników), które wpływają na zmianę zmiennej odpowiedzi. Aby zidentyfikować czynniki, które mogą wpływać na zmienną odpowiedzi, można użyć diagramu rybiej ości;
- określenie typu projektu eksperymentalnego - np. do identyfikacji istotnych czynników potrzebny jest projekt przesiewowy; lub do optymalizacji planowana jest funkcja czynnik-odpowiedź, określenie liczby próbek testowych;
- przeprowadzenie eksperymentu przy użyciu macierzy projektu;
- analiza danych przy użyciu metod statystycznych, takich jak regresja i ANOVA;
- praktyczne wnioski i zalecenia - w tym graficzne przedstawienie wyników i ich walidacja [324].

Najtrudniejszą częścią DOE jest zaplanowanie eksperymentu pod kątem wyboru odpowiednich czynników do testowania (zmiennych x), jakie zakresy x wybrać, ile powtórzeń należy użyć i czy wymagany jest punkt środkowy?

5. CELE PRACY

Głównym celem pracy było przedstawienie sposobu kształtowania właściwości eksploatacyjnych (mechanicznych, termicznych) epoksydowych nanokompozytów hybrydowych poprzez dobór składu i metodyki ich wytwarzania warunkujących uzyskanie pożądanych cech funkcjonalnych, mechanicznych i użytkowych wytworzonych materiałów mających zastosowanie w różnych dziedzinach inżynierii mechanicznej.

Celem naukowym było określenie mechanizmu oddziaływania integralnych składników kompozycji warunkującego ww. właściwości opracowanych kompozytów.

Do osiągnięcia celu głównego i naukowego pracę zrealizowano w następujących etapach:

- I. Analiza i opracowanie literaturowe na temat kompozytów epoksydowych, materiałów stosowanych do ich wytworzenia, badań wytrzymałościowych oraz kierunków ich zastosowania;
- II. Otrzymanie kompozytów binarnych o najlepszych właściwościach mechanicznych i termicznych poprzez:
 - ✓ modyfikowanie matrycy epoksydowej różnymi rodzajami i ilościami modyfikatorów – wytypowanie najlepszej zawartości danego modyfikatora;
 - ✓ określenie postaci wzmocnień MMT - in situ/dyspersja;
 - ✓ określenie warunków mieszania mechanicznego oraz ultradźwiękowego.
- III. Otrzymanie różniących się składem nanokompozytów hybrydowych (z matrycy i wytypowanej w etapie II ilości danego rodzaju jednego modyfikatora i zmiennych ilości drugiego nanonapełniacza). Dokonano tego poprzez:
 - ✓ określenie ich składu warunkującego poprawienie właściwości;
 - ✓ wytypowanie nanokompozytów hybrydowych, w których występuje zjawisko synergii między użytymi do ich otrzymywania surowcami;
 - ✓ wykorzystanie metod projektowania eksperymentu w celu określenia zasadności prowadzenia dalszych badań w przypadku braku poprawy właściwości mechanicznych przy zastosowaniu standardowych metod badawczych.

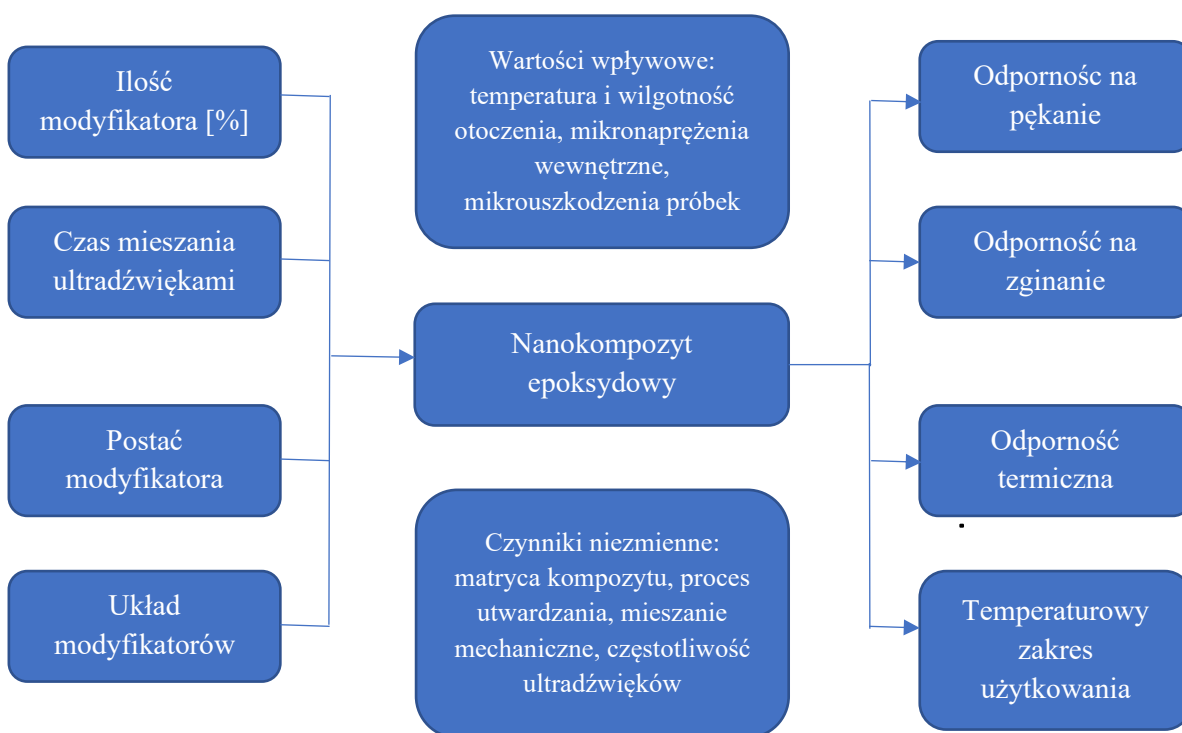
- IV. Analiza struktury nanokompozytów hybrydowych w celu określenia rodzaju i intensywności oddziaływań między składnikami;
- V. Zaproponowanie potencjalnych zastosowań otrzymanych hybrydowych nanokompozytów epoksydowych charakteryzujących się występowaniem zjawiska synergii.

Po osiągnięciu powyższego celu pracy, w ramach badań rozszerzających wykonano rozeznanie pod kątem właściwości trybologicznych, rozkładu naprężeń i mechanizmu propagacji pęknięcia. Wykonane w ten sposób analizy mogą pozwolić na opracowanie dalszych badań nad tymi materiałami i dokładniejsze dopasowanie go do potencjalnych zastosowań.

6. METODYKA BADAŃ KOMPOZYTÓW EPOKSYDOWYCH

6.1. Plan eksperymentu

Badane kompozyty epoksydowe, mające charakteryzować się jak najlepszymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi, posiadają szereg danych wejściowych, których wpływ na badane właściwości jest przedmiotem prowadzonych badań. Jednocześnie podczas otrzymywania i przetwarzania kompozytów występuje szereg wielkości wpływowych, które oddziałują w sposób losowy na wyniki pomiarów. Mając jasno określone czynniki związane z procesem otrzymywania i właściwościami matrycy kompozytu (które pozostają niezmiennie), możemy ocenić wpływ układów modyfikatorów na właściwości otrzymanych kompozytów. Schematycznie zostało to pokazane na poniższym rysunku.



Rysunek 7. Schematyczne przedstawienie obiektu badań (oprac. własne)

Zgodnie z zasadami planowania eksperymentów, właściwości mechaniczne i termiczne nanokompozytów epoksydowych analizowano zmieniając podane wielkości na wejściu:

- Rodzaj użytych modyfikatorów: stosowano modyfikatory różniące się od siebie budową chemiczną, rozmiarem i wymiarami cząstek oraz ich właściwościami:
 - modyfikator polimeryczny (Desmocap 12) charakteryzujący się długą cząsteczką, którą z racji na jej długi łańcuch polimerowy można uznać za modyfikator jednowymiarowy. PUR stosowany jako modyfikator żywic epoksydowych pełni rolę fazy elastycznej. Dzięki wprowadzeniu segmentów PUR uzyskuje się kompozyty o lepszej elastyczności i zdolności tłumienia naprężeń;
 - montmorylonit (MMT) jest glinokrzemianem warstwowym o cząsteczce posiadającej strukturę dwuwymiarową. Charakteryzuje się także wymiarami w skali nanometrycznej. Dzięki swojej budowie lamelarniej oraz dużej powierzchni właściwej poprawia sztywność, wytrzymałość cieplną i barierowość, a także może ograniczać palność materiału. Z przypadku tego modyfikatora bardzo ważne jest równomierne rozproszenie warstw MMT w żywicy;
 - nanorurki węglowe (CNT) to cząstki o nanometrycznych wymiarach i charakterze trójwymiarowym, zbudowane z cylindrycznie zwiniętych warstw węgla. Dzięki unikalnej strukturze wykazują bardzo wysoką wytrzymałość mechaniczną, doskonałą przewodność elektryczną i termiczną. W skali CNT działają jako efektywne wzmocnienie przestrzenne, tworząc kompozyty o zaawansowanych parametrach użytkowych. Jak, w przypadku MMT dokładne i równomierne rozproszenie cząstek CNT w matrycy polimerowej ma kluczowe znaczenie dla poprawy jej właściwości.

W nanokompozytach hybrydowych zastosowano symultanicznie dwa rodzaje modyfikatorów. Przetestowano wszystkie możliwe pary wśród badanych czterech modyfikatorów, aby wyłonić te które najlepiej ze sobą oddziałują.

- Ilość modyfikatora była zadawana następująco:
 - wykonano próbkę odniesienia, którą stanowiła żywica epoksydowa bez dodatku żadnego modyfikatora;
 - dla poliuretanu zastosowano ilości wagowe równe 2,5%, 3,75%, 5%, 7,5%, 10% i 15%. Właściwości tych kompozytów opisano w rozdziale 7.1.1;
 - dla MMT zastosowano ilości wagowe równe 0,5%, 1%, 2%, 3%. Właściwości tych kompozytów opisano w rozdziałach 7.1.2 i 7.1.3;
 - dla CNT zastosowano ilości wagowe równe 0,5%, 1%, 1,5%. Właściwości tych kompozytów opisano w rozdziale 7.1.4;

W kompozytach hybrydowych jeden z modyfikatorów został ustalony jako modyfikator stały (o niezmienniej ilości), a drugi modyfikator dodawano w zmiennej

ilości. Zawartości stałych ilości poszczególnych modyfikatorów były wytypowane spośród wcześniej zastosowanych ilości w kompozytach binarnych. Właściwości kompozytów hybrydowych opisano w rozdziale 7.2

- czas mieszania przy użyciu ultradźwięków został zadany według następujących wartości: 60 min, 75 min, 90 min, 105 min, 120 min, 150 min. Wpływ czasu mieszania na właściwości nanokompozytów został opisany w rozdziale 7.1.2.2;
- postać modyfikatora MMT – w przypadku montmorylonitu sprawdzono czy postać modyfikatora dodawanego do sporządzanych kompozycji tj. in situ oraz dyspersji w acetonie wpływa na badane właściwości nanokompozytów. Wpływ postaci w jakiej dodawano nanocząstki opisano w rozdziale 7.1.2.1.

W zależności od zmian parametrów na wejściu (ilość modyfikatora, układ modyfikatorów, czas mieszania), były rejestrowane następujące zmienne na wyjściu:

- odporność materiału na pękanie przy obciążeniu rosnącym stopniowo (współczynnik K_c , energia pęknięcia, odkształcenie) i przy obciążeniu rosnącym w sposób niekontrolowanym (udarność);
- odporność materiału na zginanie (maksymalne naprężenie, energia zniszczenia, odkształcenie);
- odporność termiczna materiału (temperatura początku i końca degradacji termicznej);
- temperaturowy zakres stosowania (oparty na temperaturach przejść fazowych).

Należy pamiętać, że na te właściwości mogą oddziaływać wartości wpływowe, które nie będąc wielkością mierzoną w danym procesie wpływają na wyniki pomiarów. Wśród nich można wymienić temperaturę i wilgotność otoczenia, mikrouszkodzenia w strukturze materiału, mikronaprężenia obecne w materiale.

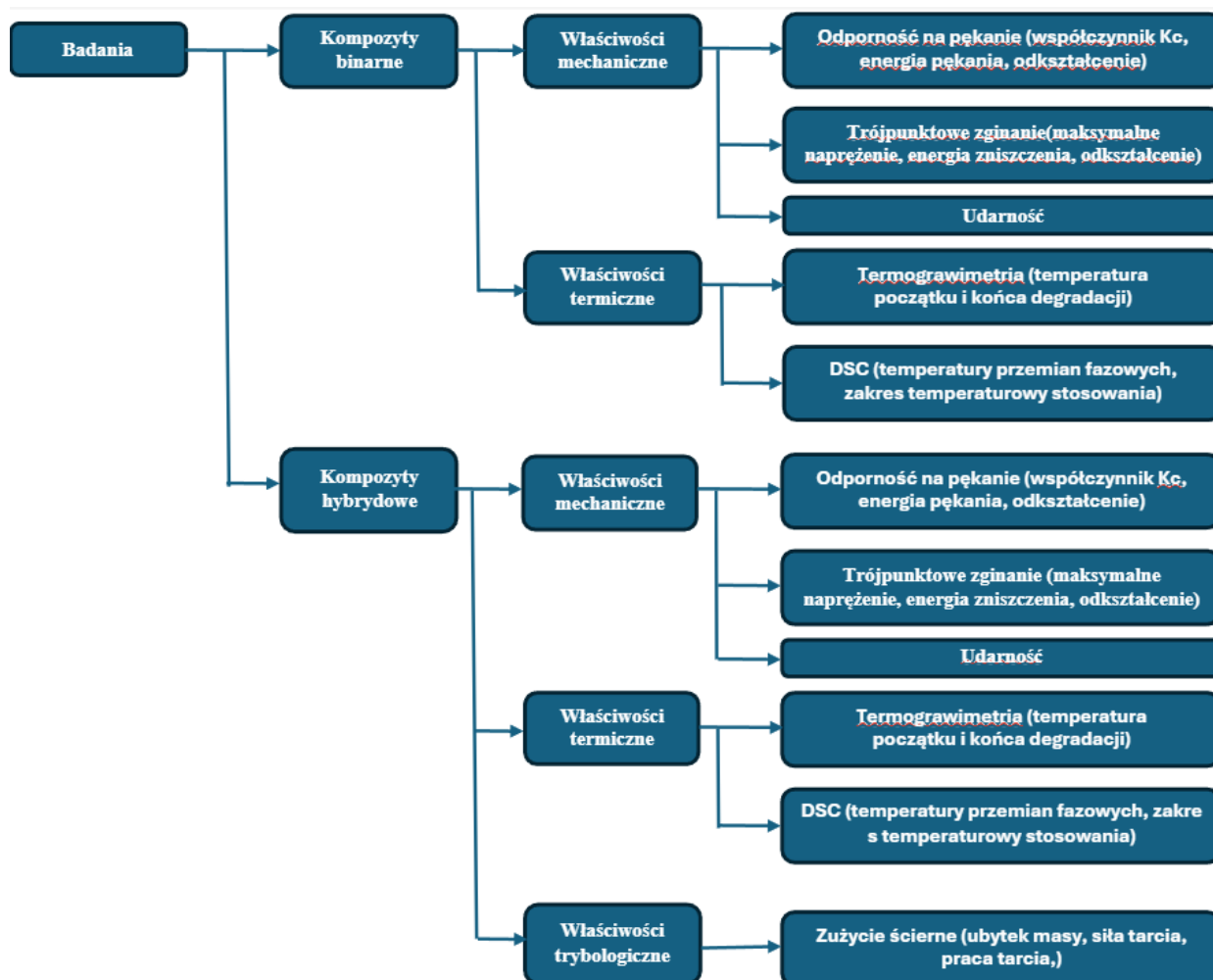
Wartościami stałymi we wszystkich otrzymanych materiałach były: – właściwości matrycy polimerowej, proces utwardzania kompozytu, parametry mieszania mechanicznego oraz częstotliwość fal ultradźwiękowych.

Plan badań schematycznie został przedstawiony na rys.8. Eksperymenty opisano szczegółowo w następnych rozdziałach pracy:

1. zbadanie właściwości mechanicznych kompozytów modyfikowanych różnymi ilościami PUR, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.1.1;
2. zbadanie właściwości termicznych kompozytów modyfikowanych różnymi ilościami PUR, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.1.1;
3. zbadanie właściwości mechanicznych kompozytów modyfikowanych Nanomer I.28E w zależności od postaci zastosowanego MMT, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.1.2.1;

4. zbadanie właściwości mechanicznych kompozytów modyfikowanych Nanomer I.28E w zależności od czasu mieszania ultradźwiękami, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.1.2.3;
5. zbadanie właściwości mechanicznych kompozytów modyfikowanych różnymi ilościami PUR, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.1.2.4;
6. zbadanie właściwości termicznych kompozytów modyfikowanych różnymi ilościami PUR, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.1.2.4;
7. zbadanie właściwości mechanicznych kompozytów modyfikowanych różnymi ilościami Cloisite Na+, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.1.3;
8. zbadanie właściwości termicznych kompozytów modyfikowanych różnymi ilościami Cloisite Na+, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.1.3;
9. zbadanie właściwości mechanicznych kompozytów modyfikowanych różnymi ilościami CNT, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.1.4;
10. zbadanie właściwości termicznych kompozytów modyfikowanych różnymi ilościami CNT, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.1.4;
11. ustalenie hybrydowych układów modyfikatorów, rozdział 7.2;
12. zbadanie właściwości mechanicznych kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% Nanomer I.28E i różnymi ilościami PUR, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.2.1;
13. zbadanie właściwości mechanicznych kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% Nanomer I.28E i różnymi ilościami Cloisite Na+, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.2.2;
14. zbadanie właściwości mechanicznych kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% Cloisite Na+ i różnymi ilościami PUR, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.2.3;
15. zbadanie właściwości mechanicznych kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami PUR, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.2.4;
16. zbadanie właściwości termicznych kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami PUR które charakteryzują się występowaniem zjawiska synergii, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.2.4;
17. zbadanie właściwości trybologicznych kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami PUR, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.2.4;
18. zbadanie właściwości mechanicznych kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami Nanomer I.28E, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.2.5;
19. zbadanie właściwości termicznych kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami Nanomer I.28E które charakteryzują się występowaniem zjawiska synergii, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.2.5;

20. zbadanie właściwości trybologicznych kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami Nanomer I.28E, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.2.5;
21. zbadanie właściwości mechanicznych kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami Cloisite Na⁺, analiza otrzymanych wyników w rozdziale 7.2.6.



Rysunek 8. Schemat blokowy badań eksperymentalnych (oprac. własne)

Zaplanowany w ten sposób program badań umożliwia otrzymanie kompozytów hybrydowych o osnowie epoksydowej o poprawionych właściwościach oraz wytypowanie tych, dla których poprawa jest największa lub obejmuje najwięcej badanych właściwości. W ten sposób zostanie osiągnięty cel użyteczny, dotyczący kształtowania właściwości żywicy epoksydowej poprzez zadanie odpowiednich warunków otrzymywania wytwarzanych na jej bazie nanokompozytów oraz poprzez użycie różnego rodzaju modyfikatorów z uwzględnieniem różnych układów hybrydowych. Pozwala to również na wytypowanie

układów hybrydowych charakteryzujących się występowaniem najsilniejszych oddziaływań między składnikami kompozytu.

6.2. Surowce

MATRYCA

- Epidian 52

Epidian 52 to żywica epoksydowa w postaci niskolepkiej cieczy, o barwie jasnożółtej. Modyfikowana jest aktywnym o barwie jasnożółtej rozcieńczalnikiem. Żywica charakteryzuje się równoważnikiem epoksydowym w zakresie 182-196 i liczbą epoksydową 0,510-0,550 mol/100g. W temperaturze 25°C ma ona lepkość 400-800 mPas, a temperatura zapłonu wynosi 64°C. Nie jest rozpuszczalna w wodzie, rozpuszcza się w ketonach, estrach, alkoholach i węglowodorach aromatycznych. Do wytworzenia próbek użyto żywicy produkowanej przez firmę Sarzyna Chemical. Wszystkie kompozyty otrzymane w toku tej pracy zostały uzyskane przy użyciu jednej partii produkcyjnej żywicy. Uczyniono tak z racji, że różne partie Epidian 52 mogą w niewielkim stopniu różnić się właściwościami, co może potencjalnie rzutować na właściwości otrzymanych kompozytów.

- Utwardzacz Z-1

Utwardzacz Z1 służy do utwardzania ciekłych żywic epoksydowych. Utwardzacz Z1 - trietylenotetraamina jest transparentną, żółtą cieczą. Liczba aminowa utwardzacza wynosi 1100mg KOH/g. W toku badań użyto utwardzacza Z-1 produkowanego przez firmę ZCh Organika-Sarzyna.

MODYFIKATORY

- Desmocap 12

Desmocap 12 to liniowy polimer z grupami eterowymi i uretanowymi, stosowany jako surowiec do uelastyczniania żywic epoksydowych i w formulacji elastycznych powłok i uszczelnaczy. Ten produkt w temperaturze 23°C ma lepkość wynoszącą $40\ 000 \pm 12\ 000$ mPas. Desmocap 12 można stosować do formułowania utwardzalnych, płynnych, bezrozpuszczalnikowych systemów poliuretanowych. Użyty Desmocap 12 jest produkowany przez firmę Covestro.

- Cloisite Na⁺

Stosowany w toku badań Cloisite Na⁺ firmy BYK to znany środek pomocniczy zmniejszający palność polimerów. Jest również dodatkiem do tworzyw sztucznych i gumy

w celu poprawy ich różnych właściwości fizycznych, takich jak twardość, współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej i właściwości barierowych. Cloisite Na⁺ jest naturalnym bentonitem w postaci mialkiego proszku.

- Nanomer I.28E

Nanomer I.28E to wysokiej czystości nanoglinka. Znany jako powierzchniowo kompatybilny montmorylonit stosowany jako dodatek do szerokiej gamy tworzyw sztucznych. Nanomer I.28E jest przeznaczony do modyfikacji żywic termoutwardzalnych, np. epoksydowych, poliuretanowych i nienasyconych poliestrowych, winyloestrowych. Wprowadzenie nanoglinki do żywicy termoutwardzalnej poprawia niektóre jej właściwości fizyczne i odporność na ogień. Nanomer I.28E zawiera 25-30% grup trimetylostearylamonowych i ma postać białego mialkiego, o niskiej gęstości proszku.

- Nanorurki węglowe

Nanorurki węglowe (CNT), czasami nazywane po prostu „nanorurkami”, to cylindryczne alotropowe nanostruktury węglowe odkryte przypadkowo przez japońskiego fizyka Sumio Iijimę podczas badania powierzchni elektrod grafitowych w wyładowaniu łuku elektrycznego. Od czasu ich odkrycia nanorurki CNT odgrywają fundamentalną rolę w dziedzinie nanotechnologii ze względu na ich unikalne właściwości strukturalne, mechaniczne i elektroniczne. Nanorurki CNT mają wysoką przewodność i wysoki współczynnik kształtu, co pomaga im tworzyć sieć rurek przewodzących. Ich wyjątkowe właściwości mechaniczne wynikają z połączenia sztywności, wytrzymałości i wytrzymałości na rozciąganie. Wprowadzone do w polimeru nanorurki CNT przenoszą obciążenie mechaniczne na matrycę polimerową przy znacznie niższym udziale masowym niż sadza lub włókna węglowe, co prowadzi do bardziej wydajnych zastosowań. Nanorurki CNT zostały również wykorzystane do ochrony termicznej jako materiały o podwyższonych właściwościach termicznych. W pracy użyto nanorurek produkowanych przez Aldrich Chemistry o wielkości cząstek D_xL 100 nm x 20-200 μm.

6.3. Metodyka badań

6.3.1. Właściwości mechaniczne i termiczne

- **Zginanie trójpunktowe**

Do badań użyto próbek o wymiarach 10 cm x 1 cm x 0,5 cm. Test przeprowadzono przy użyciu urządzenia Zwick Roell. Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Siła początkowa została ustawiona na 0,1 MPa, a prędkość modułu zginania na 5 mm/min.

- **Udarność metodą Charpy'ego**

Użyte w teście próbki posiadały wymiary 10 cm x 1 cm x 0,5 cm. W środku belki wycięto karb o głębokości 1 mm. Test przeprowadzono na urządzeniu Zwick Roell wyposażonym w młot o sile do 5 kJ/m². Odległość między podporami, na których umieszczono próbkę, wynosiła 60 mm. Test przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

- **Odporność na propagację pęknięcia**

W teście użyto próbki o wymiarach 10 cm x 1 cm x 0,5 cm. W środku próbki wycięto karb o głębokości 1 mm. Test przeprowadzono przy użyciu urządzenia Zwick Roell. Siłę początkową ustawiono na 0,1 MPa. Oznaczenia przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Prędkość modułu zginania ustawiono na 5 mm/min. Współczynnik K_C obliczono przy użyciu następującego wzoru:

$$K_C = \frac{3P*L*a^{1/2}}{2B*w^2} * Y \quad (19)$$

gdzie

P obciążenie zrywające, L odległość między przęsłami, a długość karbu, w szerokość próbki, B grubość próbki, a Y współczynnik geometryczny zależny od stosunku a/w.

- **Analiza termogravimetryczna**

Test przeprowadzono za pomocą analizatora termogravimetrycznego Q500 (TA Instruments). Profil temperatury ustawiono w zakresie 25–1000 stopni Celsjusza. Szybkość ogrzewania podczas badania wynosiła 10° Celsjusza na minutę. Badania przeprowadzono w atmosferze azotu.

- **Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC):**

Test przeprowadzono na różnicowym kalorymetrze skaningowym DSC 1 Star System (Mettler Toledo). Szybkość skanowania ustawiono na 10° Celsjusza na minutę. Test

przeprowadzono w atmosferze azotu. Profil temperatury ustawiono następująco: osiągnięcie temperatury początkowej - pierwsze ogrzewanie - chłodzenie - drugie ogrzewanie. Maksymalna temperatura badania została ustalona zgodnie z wynikami otrzymanymi podczas badania termogravimetrii i była to temperatura odpowiadająca 1% utraty masy. Minimalną temperaturę badania ustawiono na 20°C poza próbkami zawierającymi PU, dla których temperatura wynosiła -70°C.

6.3.2. Struktura i morfologia

- **Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)**

Za pomocą spektroskopii w podczerwieni można m.in. określić, jakie grupy funkcyjne występują w analizowanym związku. Nowoczesne urządzenia wykorzystują szybszą metodę polegającą na prześwietleniu próbki wiązką promieniowania z całego badanego zakresu FTIR (o widmie ciągłym). Po przejściu tej wiązki przez próbkę dokonuje się interferencji z wiązką z tego samego źródła, która nie przeszła przez próbkę, a widmo ekstrahuje się za pomocą transformaty Fouriera zarejestrowanego widma interferencyjnego. Wymaga to użycia droższej aparatury z komputerem, ale metoda jest szybka i dokładna. Technikę tę w skrócie określa się jako FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Stąd badanie metodą FTIR zastosowano do analizy jakościowej i ilościowej. Badanie przeprowadzono na spektrometrze Nicolet 6700 z przystawką ATR z kryształu diamentu. Każdą próbkę skanowano 64 razy z rozdzielczością 4 cm⁻¹.

- **Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)**

Analizę próbek wykonano za pomocą mikroskopu NovaNanoSEM 450 (Holandia, firma FEI). Obrazy mikroskopowe wykonano przy użyciu detektora ETD (kontrast topograficzny) i CBS (analiza kontrastu materiałowego i edx) przy napięciach przyspieszających odpowiednio 5 kV i 15 kV. Odległość do próbki (WD – odległość robocza) 5 mm. Próbki zostały zahamowane i pokryte cienką warstwą Au/Pd. Czas rozpylania cienkiej warstwy wynosił 60 sekund. Stosowano powiększenia: 500x, 1000x, 5kx, 10kx, 30kx dla pomiaru ETD i 1000x, 10kx dla pomiaru CBS.

6.3.3. Badania dodatkowe

- **Badania tarciove**

Badania tribologiczne przeprowadzono na testerze TT-4, który zapewnia niezmiennie warunki tarcia podczas całego badania oraz stabilności skojarzenia ciernego i redukcji

występowania drgań podczas badania. W celu przeprowadzenia badań tarciovych, próbki materiału wykonano w stałych wymiarach umożliwiającym zamontowanie jej w testerze TT-4. Wymiar dociętej próbki wynosił odpowiednio wysokość x szerokość - 29x15mm, wykonany był z dokładnością $\pm 0,1$ mm. Grubość próbek wynosiła 10 ± 1 mm. Dla każdego rodzaju kompozytu przeprowadzono 3 próby. Przeciwpróbkę stanowiła taśma cierna o następujących parametrach:

- nośnik - papier gramatura 270g/m², wzmocniony gazą płócienną;
- materiał ziarna - węgiel krzemowy;
- wielkość ziarna - 80 (212-180 μ m).

Przed i po zakończeniu każdego badania ważono próbki oznaczając zmiany masy, a tym samym określano ich ubytek masowy z dokładnością 0,00001g. W trakcie badania rejestrowano opory tarcia z dokładnością do 0,1g. Częstotliwość pomiarów wynosiła dwa pomiary na sekundę. Badania prowadzono w pomieszczeniu klimatyzowanym z automatyczną kontrolą warunków środowiskowych. Nacisk próbki na taśmę cierną wynosił $250 \pm 12,5$ kPa. Taśma poruszała się z prędkością $0,2 \pm 0,01$ m/s. Droga tarcia wynosiła - 12 metrów, a badanie trwało 60 sekund.

• Modelowanie właściwości użytkowych

Symulację właściwości zginania, obejmującą wytrzymałość oraz odkształcenie przy zerwaniu, a także analizę przebiegu propagacji pęknięć badanego kompozytu, przeprowadzono z wykorzystaniem programu Ansys w wersji 2025 R2. Do modelu numerycznego wprowadzono dane materiałowe oraz geometryczne uzyskane z badań doświadczalnych, takie jak moduł sprężystości, wymiary próbki oraz wytrzymałość na zginanie. Otrzymane wyniki symulacji porównano następnie z rezultatami badań eksperymentalnych analizowanego kompozytu.

6.4. Otrzymanie kompozytów

6.4.1. Kompozyty binarne

Proces przygotowania kompozytów binarnych żywicy epoksydowej z modyfikatorami zależy od rodzaju modyfikatora użytego w kompozycie.

Żywica epoksydowa z poliuretanem (Desmocap 12) była mieszana wyłącznie za pomocą mieszadła mechanicznego. Zawartość poliuretanu w kompozytach wynosiła 0% - 15%. Mieszanie prowadzono przez 10 min. Po wymieszaniu każdą mieszaninę chłodzono do temperatury pokojowej. Następnie dodawano utwardzacz Z1 w proporcji 14 g utwardzacza na

100 g żywicy. Całą kompozycję wymieszano ręcznie za pomocą pręta mieszającego i wiano do metalowej formy. Kompozyty utwardzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie dotwardzono przez 3 godziny w temperaturze 80 stopni Celsjusza. Następnie próbki wyjmowano z form, szlifowano i przygotowano do badań np. przez wycinanie karbu.

Montmorylonit wprowadzano do żywicy w postaci luźnej (in-situ) lub w formie dyspersji w acetonie. Sporządzona dyspersja zawierała 10% montmorylonitu i 90% lotnego rozpuszczalnika (acetonu). MMT w postaci dyspersji w acetonie mieszano przez 10 min przy pomocy mieszadła mechanicznego, a następnie przez 60 min przy pomocy ultradźwięków (cykl 1 amplituda 270 μm). Po tym czasie uzupełniono odparowany rozpuszczalnik. Dyspersję odstawiono na 24 godziny w szczelnym pojemniku, aby rozpuszczalnik mógł rozsunąć płytki modyfikatora. Po 24 godzinach dyspersja była dodawana do żywicy w takiej ilości, aby odpowiadała ona dodaniu 1% lub 2% modyfikatora. Cała mieszanina była mieszana w taki sam sposób jak dyspersja nanonapełniacza. Po mieszanii żywica z modyfikatorem była umieszczana w kolbie i poddawana działaniu próżni w celu oddzielenia resztek acetonu. Tak otrzymaną mieszaninę studzono do temperatury pokojowej, a następnie utwardzana w sposób opisany wyżej. Kompozycje modyfikowane MMT w formie in situ były przygotowywane z zastosowaniem analogicznego procesu mieszania i utwardzania.

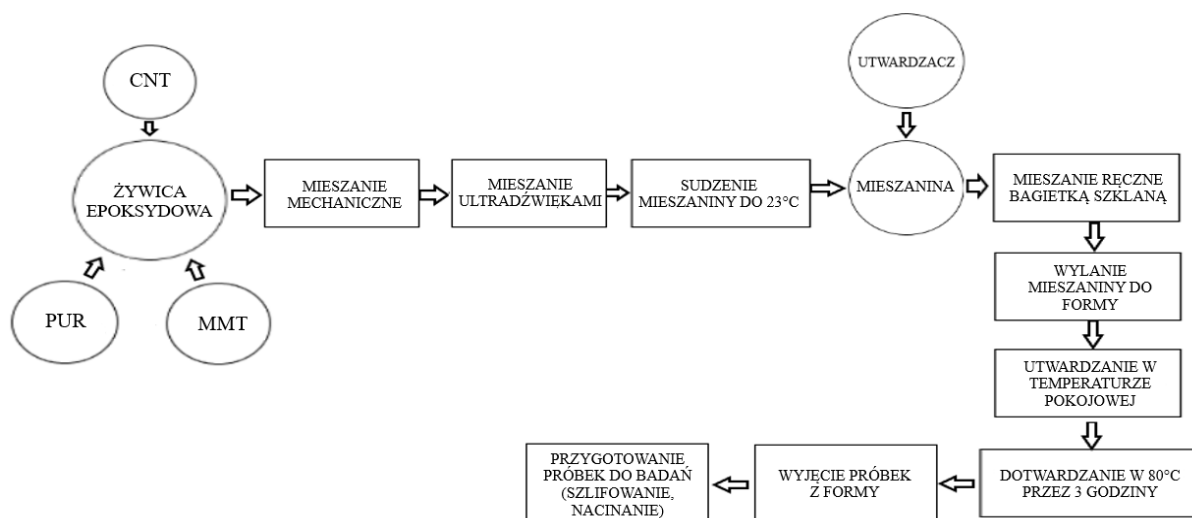
W celu wyznaczenia najlepszego czasu (tj. czasu zapewniającego wytworzonym w danych warunkach kompozytom najlepsze spośród oznaczanych właściwości mechaniczne) dyspergowania Nanomeru I.28E nanokompozyty były otrzymywane w następujący sposób. Modyfikator był wsypywany do żywicy w ilościach 0,5, 1%, 2% lub 3%. Żywicę epoksydową mieszano z Nanomer I.28E za pomocą mieszadła mechanicznego mieszadła i ultradźwiękowego. W pierwszym etapie kompozycję mieszano przez 10 min za pomocą mieszadła mechanicznego. Następnie dyspergowano ją mieszadłem ultradźwiękowym. Stosowano różne czasy mieszania za pomocą mieszadła ultradźwiękowego - w zakresie od 60 do 150 min oraz maksymalną amplitudę mieszania 270 μm . Studzenie, utwardzanie i przygotowanie próbek do badań przebiegało analogicznie jak w poprzednich przypadkach.

Nanokompozyty modyfikowane Cloisite Na⁺ były wytwarzane w użyciu parametrów procesu określonych jako najlepsze w przypadku nanokompozytów modyfikowanych Nanomerem I.28E. Montmorylonit do żywicy dodawany był w postaci sypkiej (in situ) w ilościach 0,5%, 1%, 2%, 3%. Następnie całość mieszano przez 10 min przy użyciu mieszadła mechanicznego oraz przez 75 min przy użyciu ultradźwięków (cykl 1, amplituda 270 μm). Następnie mieszanekę studzono do temperatury 23°C. Utwardzanie i obróbka próbek przebiegała analogicznie jak w przypadku poprzednich próbek.

Włókna węglowe do żywicy Epidian 52 dodano in situ. W pierwszym etapie kompozycję mieszano przez 10 min za pomocą mieszadła mechanicznego. Następnie umieszczono ją pod mieszadłem ultradźwiękowym przez 8 godzin. Nanorurki węglowe stosowano w zakresie 0% - 1,5%. Po wymieszaniu każdą mieszalinę chłodzono do temperatury pokojowej. Następnie dodano utwardzacz Z1 w proporcji 14 g utwardzacza na 100 g żywicy. Całą kompozycję wymieszano ręcznie za pomocą pręta mieszającego i wleto do metalowej formy. Kompozyty utwardzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie dotwardzono przez 3 godziny w temperaturze 80° C.

6.4.2. Kompozyty hybrydowe

Do wytworzenia kompozytów hybrydowych zastosowano następujące zestawy modyfikatorów: PU z Nanomerem I.28E, PU z Cloisite Na⁺, Nanomer I.28E z Cloisite Na⁺ oraz CNT z różnymi rodzajami montmorylonitu i poliuretanem. Modyfikatory stosowano w ilościach wytypowanych podczas analizy wyników testów kompozytów binarnych. Żywicę epoksydową zmieszano z wybranym układem modyfikatorów za pomocą mieszadła ultradźwiękowego i mieszadła mechanicznego. W pierwszym etapie kompozycję mieszano przez 10 min za pomocą mieszadła mechanicznego. Następnie dyspergowano ją mieszadłem ultradźwiękowym. Kompozyty, w których zastosowano montmorylonit mieszano przez 75 min. Kompozyty z zastosowaniem CNT mieszano przez 8 godz. W przypadku układów hybrydowych modyfikowanych jednocześnie MMT i CNT w pierwszej kolejności dodawano nanorurki węglowe i mieszano przez 6 godzin i 45 min. Następnie dodawano MMT i znów mieszano przy pomocy mieszadła ultradźwiękowego przez 75 min. Zdecydowano się na taką metodę, aby zapewnić najlepszy czas mieszania dla obu stosowanych modyfikatorów. Po wymieszaniu wytworzone kompozycje chłodzono do temperatury pokojowej. Następnie dodawano utwardzacz Z1 w proporcji 14 g utwardzacza na 100 g żywicy. Całość mieszano ręcznie bagietką i wlewano do formy metalowej. Kompozyty utwardzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie dotwardzono przez 3 godziny w temperaturze 80 stopni Celsjusza. Następnie próbki wyjmowano z form, szlifowano i przygotowano do badań np. przez wycinanie karbu.



Rysunek 9. Schemat procesu otrzymywania kompozytów hybrydowych

7. WYNIKI I ANALIZA BADAŃ

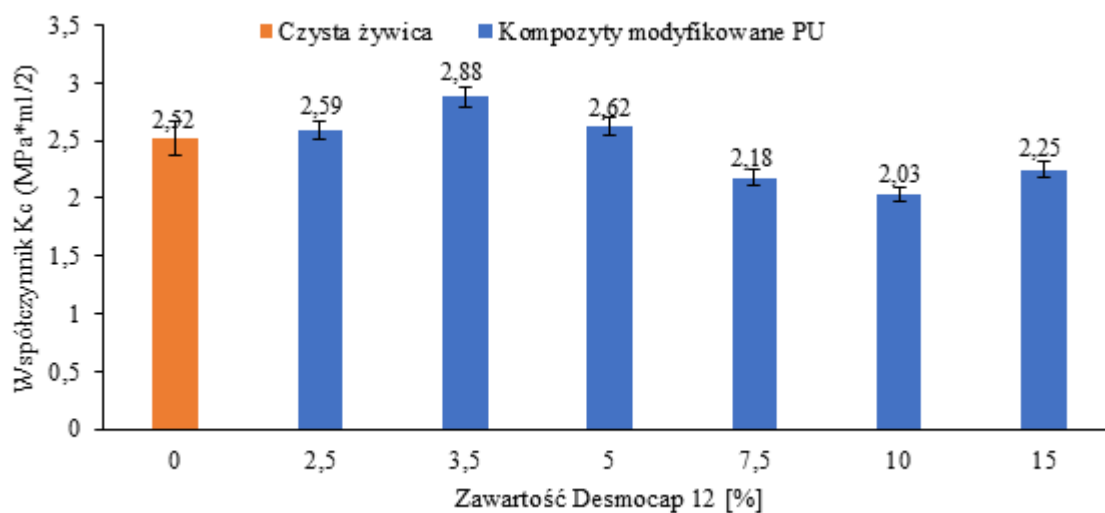
7.1. Kompozyty binarne

7.1.1. Kompozyty binarne modyfikowane poliuretanem

Do modyfikacji żywicy epoksydowej użyto poliuretanu o nazwie handlowej Desmocap 12. Desmocap 12 jest liniowym prepolimerem poliuretanowym z zablokowanymi grupami izocyanianowymi. Jako surowiec może być używany w powłokach i uszczelniaczach jako środek nadający im elastyczność. Desmocap 12 zawiera około 2% zablokowanych grup izocyanianowych. Jest to żółta ciecz o lepkości dynamicznej w zakresie 23 000 do 43 000 mPas.

- **Odporność na propagację pęknięcia**

Na rysunku numer 10 przedstawiono wartości współczynnika K_c dla kompozycji zawierających różne ilości poliuretanu.

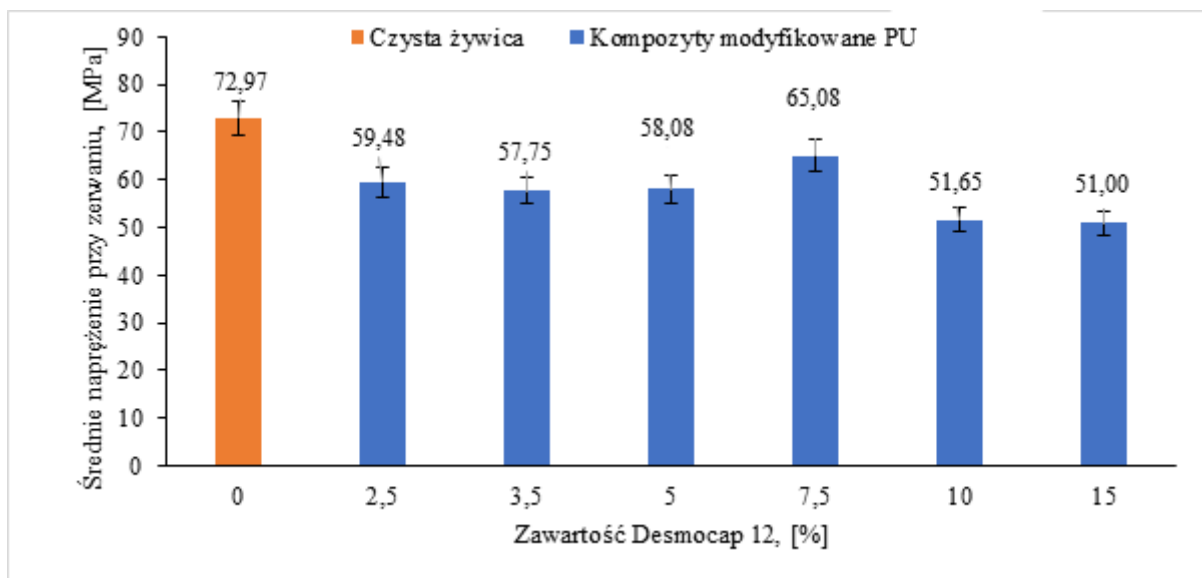


Rysunek 10. Współczynnik K_c próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanej poliuretanem

Stwierdzono, że dodatek polimerycznego modyfikatora w ilości do 5% powoduje wzrost wartości K_c w stosunku do K_c dla samej matrycy Epidian 52. Świadczy to o modyfikującym wpływie PU. Dodatek prepolimeru w większej ilości skutkuje obniżeniem wartości współczynnika K_c kompozytu, który jest niższy niż dla próbki zerowej i tej zawierającej nie więcej niż 5% modyfikatora polimerycznego. Największą poprawę właściwości można zauważyć dla próbki zawierającej 3,5% PU. Współczynnik K_c wzrósł o 14% dla tej próbki w porównaniu z czystą żywicą.

- **Wytrzymałość na trójpunktowe zginanie**

Rysunek numer 11 przedstawia średnie naprężenie przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania próbek. Naprężenie przy zerwaniu kompozytów zmniejsza się wraz ze wzrostem ilości dodawanego poliuretanu. Wyjątkiem jest próbka modyfikowana 7,5% poliuretanu, która wykazała wzrost badanej wartości w stosunku do pozostałych kompozytów. Ponadto kompozyt charakteryzuje się niższym naprężeniem przy zerwaniu niż czysta żywica. W przypadku próbek zawierających od 2,5% do 5% poliuretanu, możemy zaobserwować obniżenie maksymalnego naprężenia jakie jest w stanie wytrzymać próbka. Obniżenie wartości naprężenia przy zerwaniu może świadczyć o uelastyczniającym wpływie modyfikatora. Zjawisko uelastycznienia obserwujemy we wszystkich kompozytach binarnych. W próbkach tych możliwe jest występowanie trzeciorzędowych oddziaływań (wiązań wodorowych) między cząsteczkami matrycy i PU. Optymalna ilość modyfikatora mieści się między 2,5%, a 5%.



Rysunek 11. Średnie napięcie próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanej poliuretanem

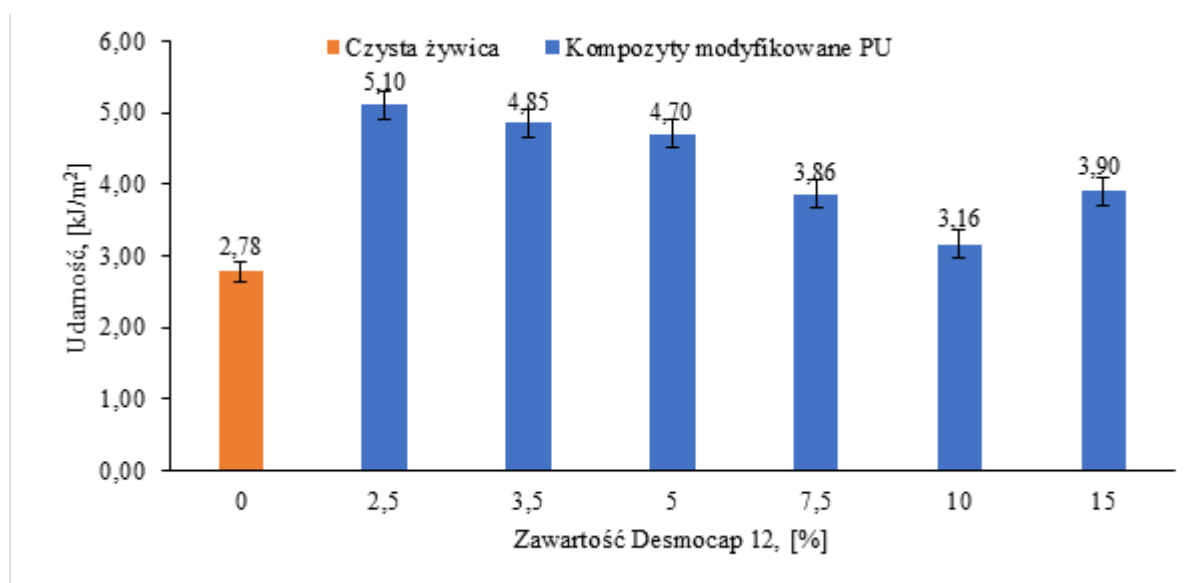
Powyższa tabela przedstawia wpływ dodatku poliuretanu na energię zerwania oraz wydłużenie przy zerwaniu kompozytów epoksydowych modyfikowanych różnymi ilościami poliuretanu.

Tabela 6. Energia zerwania i wydłużenie przy zerwaniu kompozytów epoksydowych modyfikowanych poliuretanem

Ilość Desmocapu 12 [%]	Energia zerwania [kJ/m ²]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
0	20,28	2,6
2,50	14,08	6,23
5,00	21,95	6,50
7,50	9,34	5,47
10,00	16,13	7,70
15,00	15,74	7,13

Możemy zauważyć, że wraz ze wzrostem zawartości PU energia zerwania ulega obniżeniu. W przypadku kompozycji modyfikowanych 7,5% to obniżenie jest bardzo znaczące. Jednocześnie możemy zauważyć wzrost procentowego wydłużenia przy zerwaniu dla wszystkich kompozytów modyfikowanych poliuretanem. Możemy stwierdzić, że wraz ze wzrostem ilości dodanego poliuretanu wydłużenie rośnie choć różnice między poszczególnymi kompozycjami są niewielkie. Dodatek poliuretanu powoduje wzrost wydłużenia o 250%. Jest to kolejny dowód na uelastyczniający wpływ poliuretanu na matrycę epoksydową.

- **Udarność Charpy’ego**



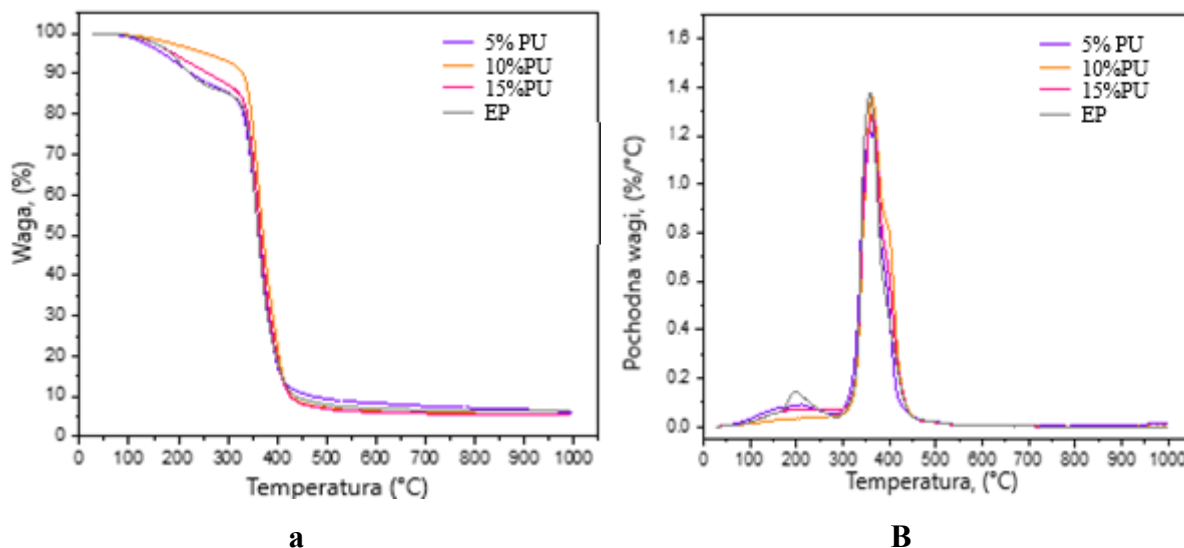
Rysunek 12. Udarność Charpy’ego próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanej poliuretanem

Na powyższym rysunku widzimy wpływ ilości poliuretanu dodanego do żywicy Epidian 52 na udarność próbek. Udarność określa odporność materiału na propagację pęknięcia w przypadku, gdy obciążenie jest aplikowane w sposób dynamiczny. Poprawę omawianej właściwości można zaobserwować u wszystkich próbek, ale wraz ze wzrostem ilości dodanego poliuretanu poprawa jest coraz mniejsza. Wyjątkiem jest tu próbka modyfikowana 15% poliuretanu. Najlepszą udarnością charakteryzują się próbki modyfikowane 2,5%, 3,5% oraz 5% Desmocapu 12. Poprawa wynosiła odpowiednio 83% dla próbki zawierającej 2,5% PU, 74% dla próbki 3,5% PU i 69% dla kompozycji modyfikowanej 5% PU. Obniżenie udarności wraz ze zwiększającą się ilością dodawanego modyfikatora może oznaczać brak kompatybilności między matrycą, a taką ilością modyfikatora. W przypadku wprowadzenia ponad 5% modyfikatora intensywniejszy spadek oznaczanej właściwości można sugerować, że w próbkach zawierających ponad 5% PU możliwe jest powstawanie oddziaływań między łańcuchami poliuretanu, zamiast między poliuretanem a matrycą epoksydową. Stężenie cząsteczek poliuretanu w tym przypadku jest na tyle duże, że w swoim pobliżu makrocząsteczka modyfikatora współoddziałuje na inne makrocząsteczki modyfikatora poliuretanowego przez co zmniejsza się ilość polimeru potencjalnie mogącego oddziaływać z żywicą epoksydową. Skutkuje to brakiem uelastycznienia matrycy epoksydowej.

Biorąc pod uwagę wszystkie oznaczone właściwości wytypowano kompozycje o optymalnym składzie. Najlepszymi właściwościami charakteryzowały się kompozyty zawierające od 2,5% do 5% poliuretanu, w których wyraźny jest uelastyczniający wpływ PU.

- Termograwimetria

Stabilność termiczna kompozytów epoksydowych modyfikowanych różnymi ilościami poliuretanu określono przy pomocy termograwimetrii. Rysunek 13 prezentuje termogramy czystej żywicy Epidian 52 oraz kompozytów epoksydowo-poliuretanowych. Jak widzimy na poniższym wykresie czysta żywica epoksydowa Epidian 52 charakteryzuje się dwustopniowym przebiegiem rozkładu termicznego. Pierwszy etap degradacji temperaturowej został odnotowany dla zakresu temperatur od około 120°C do około 200°C z ubytkiem masy ok. 14%. Drugi etap rozpoczął się w temperaturze ok. 330°C. Początkowa temperatura najszybszego ubytku masy czystej żywicy epoksydowej wyniosła 358 stopni Celsjusza, a temperatura końca tego etapu wyniosła 430 stopni Celsjusza. Temperatura odpowiadająca ubytkowi 5% masy próbki jest powszechnie uznawana jako temperatura początku rozkładu danego materiału. W przypadku żywicy Epidian 52 temperatura ta wynosi 192°C.



Rysunek 13. Termogramy TGA (a) and dTG (b) kompozytów epoksydowych modyfikowanych poliuretanem

Dodatek poliuretanu spowodował zmianę charakteru procesu degradacji kompozytu. Na termogramie dTG widoczne jest znaczne wygładzenie piku charakteryzującego pierwszy etap rozkładu czystej żywicy epoksydowej. Ponadto dodatek 10% PU opóźnił wystąpienie pierwszego etapu rozkładu (odpowiadającego ubytkowi 5% masy badanej próbki) ze 192°C do 254°C. Temperatura początku degradacji dwóch pozostałych kompozytów EP/PU była zbliżona do w/w temperatury dla czystego epoksydu. Mieszanka modyfikowana 5% PU wyróżnia się na tle pozostałych kompozytów binarnych EP/PU obecnością dwóch pików w drugim etapie rozkładu, które to zaobserwowano w temperaturach 357°C i 366°C.

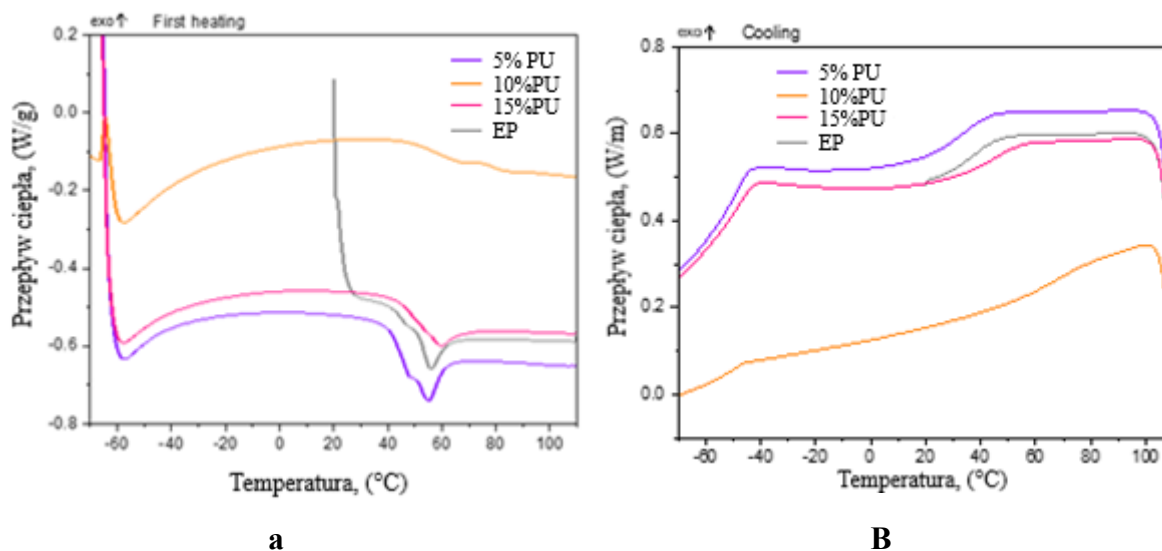
Charakterystyczne temperatury rozkładu kompozytów epoksydowych zawierających poliuretan zestawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Temperatury odczytane z termogramów kompozytów epoksydowych modyfikowanych różnymi ilościami poliuretanu

Zawartość modyfikatora Desmocap 12 [%]	Temperatura ubytku 5% masy próbki [°C]	Temperatura, w której następuje najszybszy ubytek masy [°C]	Temperatura końca procesu degradacji [°C]
0	192	358	430
5	169	357; 366	426
7,5	208	363	428
10	254	378	430
15	189	372	427

- Skaningowa kalorymetria różnicowa

Termogramy różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) żywicy epoksydowej oraz opartych na niej kompozytów zmodyfikowanych różnymi ilościami poliuretanu pokazano na rysunku 14. Zgodnie z oczekiwaniami charakter termogramu zmienił się. We wszystkich próbkach kompozytów epoksy-poliuretanowych zaobserwowano dodatkowe (w stosunku do czystej żywicy) przejście fazowe ze stanu szklistego w stan elastyczny uwidaczniające się na termogramach endotermicznym pikiem. To przejście fazowe przypisuje się temperaturze zeszklenia stosowanego modyfikatora polimerycznego (T_{gPU}). Ta temperatura przemiany nie zależy od ilości PU dodanego do Epidianu 52 i wynosi -60°C w każdej z kompozycji. Na termogramach kompozytów z 5% i 10% PU widnieją dwa piki wskazujące na występujące w tych samych temperaturach przemiany dotyczące matrycy epoksydowej. Endotermiczny ich charakter i zakres temperaturowy sugerują przemiany związane z topnieniem (ok. 47°C) i dosieciowaniem matrycy (ok. 57°C).

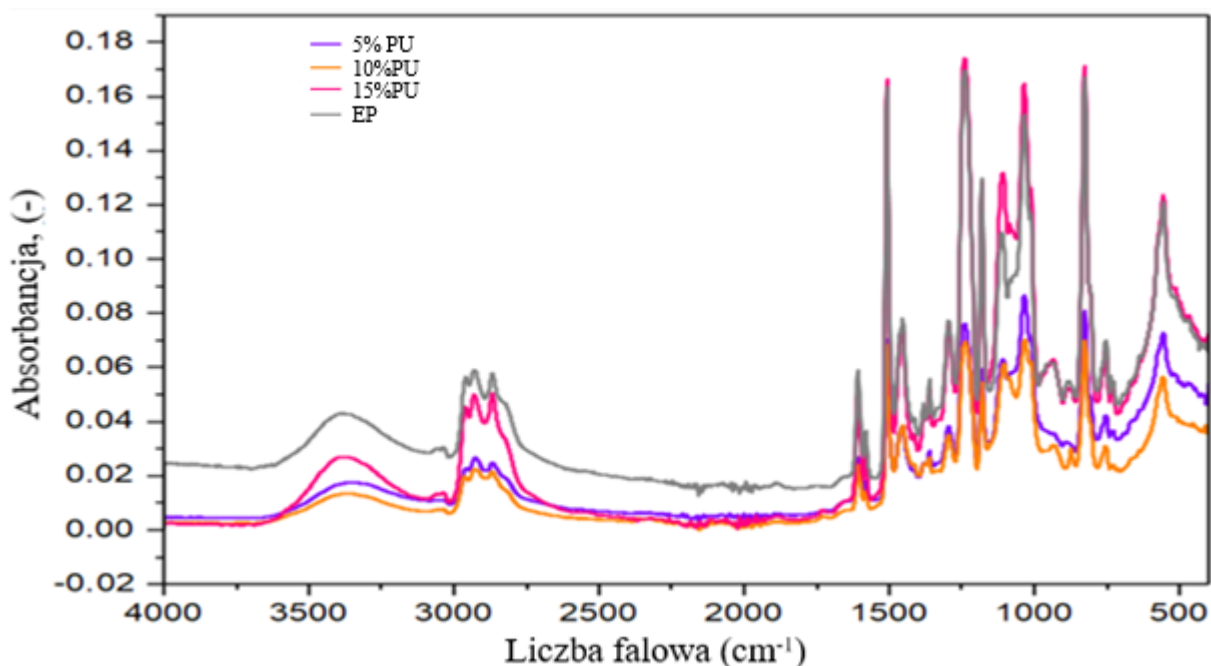


Rysunek 14. Termogramy DSC kompozytów epoksydowych modyfikowanych poliuretanem

W kompozycie zawierającym 10% PU nie stwierdzono przemiany fazowej - topnienia przypisywanej poprzednio żywicy epoksydowej. Może to świadczyć o zachodzeniu reakcji Epidian 52 z 10% PU i monofazowej struktury kompozytu. Ponadto T_g i $T_{destrukcji}$ materiałów wyznaczają zakres stosowania materiałów kompozytowych. Kompozyty zawierające 5% i 15% PU mogą być użytkowane w zakresie od -60°C do 120° zaś kompozyt zawierający 10% PU do temp. 130°C . Zakres ten jest o około 130°C większy niż w przypadku czystej żywicy.

- **Fourierowska spektroskopia w podczerwieni**

Rysunek 15 przedstawia widmo FTIR niemodyfikowanej żywicy epoksydowej oraz jej kompozycji z poliuretanem. Jak można zauważyć bez względu na skład badanych kompozycji zidentyfikowano piki występujące w tych samych zakresach liczb falowych. Jedyne różnice odnotowanych intensywności dla niektórych grup funkcyjnych.



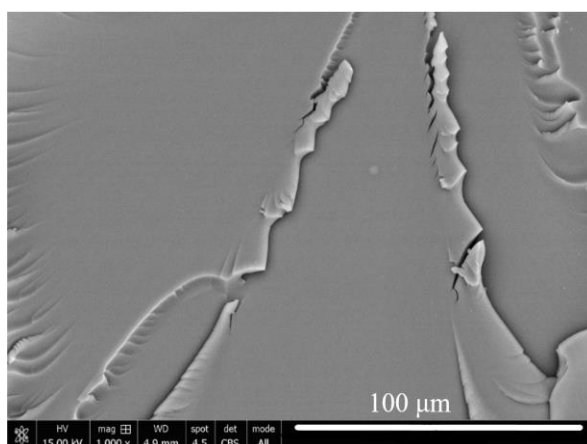
Rysunek 15. Widma FTIR kompozytów epoksydowych modyfikowanych poliuretanem

Zaobserwowano wszystkie charakterystyczne piki pochodzące z drgań grup matrycy i modyfikatorów: szeroki pik w zakresie częstotliwości 3500–3000 cm^{-1} , który jest przypisywany rozciągającym drganiom O-H, asymetrycznym drganiom rozciągającym C-H grup CH_3 (2967 cm^{-1}); asymetrycznym drganiom rozciągającym C-H grup CH_2 (2947 cm^{-1}); symetrycznym drganiom rozciągającym C-H grup CH_2 i CH_3 (2880 cm^{-1}); drganiom rozciągającym C-C, C-N (2880 cm^{-1}); (1606, 1582, 1496 i 1455 cm^{-1}); asymetrycznym drganiom zginającym C-H w CH_2 (1300 cm^{-1}); alifatycznym drganiom rozciągającym C-O (1250 cm^{-1} i 1195 cm^{-1}) oraz drganiom grup epoksydowych przy 915 cm^{-1} .

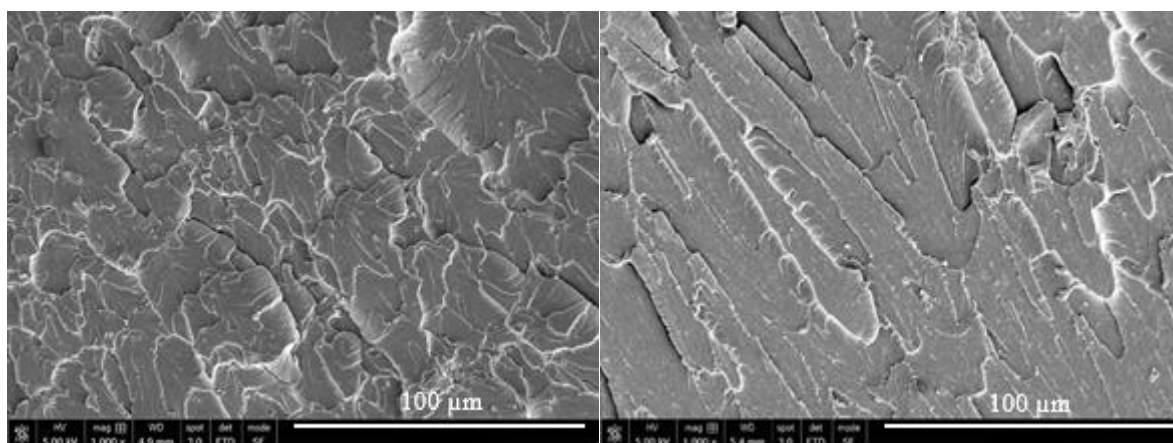
Wyraźne różnice odnotowano w intensywności pików grup O-H próbek zawierających poliuretan. W próbkach zawierających 5% i 10% PU intensywność pików związanych z drganiami grup O-H (przy 3300 cm^{-1} i 600 cm^{-1}) i grup epoksydowych (przy 915 cm^{-1}) jest znacznie niższa o około 60% w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej. Może to potwierdzać reakcję między grupami O-H matrycy epoksydowej i reaktywnymi grupami PU. Oddziaływania te są najprawdopodobniej wiązaniami wodorowymi. Wiązania wodorowe to rodzaj oddziaływań międzycząsteczkowych, w których atom wodoru, związany kowalencyjnie z silnie elektroujemnym atomem w jednej cząsteczce, oddziałuje elektrostatycznie z atomem o znacznie większej elektroujemności znajdującym się w drugiej cząsteczce. Występowanie wiązań pomiędzy matrycą, a modyfikatorem tłumaczy poprawę właściwości mechanicznych otrzymanych kompozytów polimerowych.

- **Mikroskopia elektronowa**

Mikrofotografię SEM niemodyfikowanej żywicy epoksydowej przedstawiono na rysunku 16a. Obraz uzyskano poprzez skanowanie powierzchni pęknięć próbek po przebadaniu ich udarności. Zgodnie z oczekiwaniami powierzchnia pęknięć czystej żywicy jest płaska z regularną ścieżką propagacji pęknięcia. Obraz ten jest typowy dla materiałów szklistych i kruchych, które generalnie wykazują małą wytrzymałość na uderzenia.

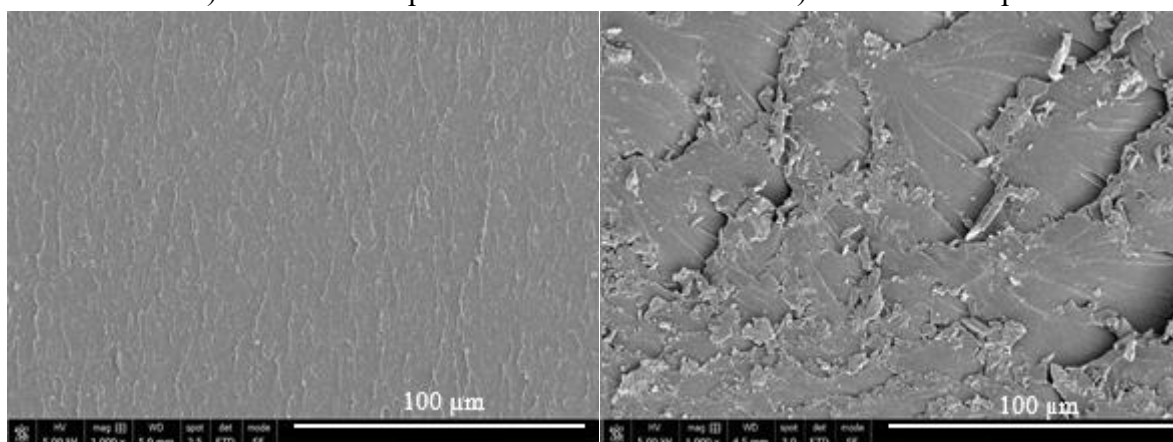


a) Czysta żywica



b) 5% Desmocap 12

c) 10% Desmocap 12



d) 7,5% Desmocap 12

e) 15% Desmocap 12

Rysunek 16. Zdjęcia SEM przełamanych kompozytów żywicy epoksydowej modyfikowanej poliuretanem

Rysunek 16 b-e przedstawia mikrofotografie kompozytów epoksydowych modyfikowanych różnymi ilościami poliuretanu. Widzimy na nich odmienną strukturę w porównaniu z przedstawioną na rys.1 strukturę czystej żywicy Epidian 52. Ponadto na strukturę kompozytu wpływa ilość PU użytego do modyfikacji żywicy epoksydowej. Kompozyt modyfikowany 5% charakteryzuje się szorstką, chropowatą powierzchnią pęknięcia. Możemy zauważyć chropowate obszary o nieokreślonych kształtach, które wydają się być ukierunkowane w jedną stronę. Struktury kompozytów modyfikowanych 7,5% i 10% poliuretanu są bardzo podobne do siebie. Tu również możemy zaobserwować chropowatą strukturę materiału ukierunkowaną w jedną stronę. Jednakże obszary te przyjmują wydłużoną postać i są równomiernie rozłożone w całej objętości próbek. Za powstanie tych wydłużonych struktur odpowiadają łańcuchy polimeru, a ich równomierne rozłożenie świadczy o dobrej homogenizacji modyfikatora z matrycą. W przypadku kompozycji modyfikowanej 15% poliuretanu możemy zaobserwować powierzchnię podobną do nachodzących na siebie fal. Fale te są różnej wielkości i poprzedzielane są poszarpaną szklistą powierzchnią. Widoczne są aglomeraty oraz odpryski materiału na powierzchni. Rozmieszczenie tych struktur jest chaotyczne i traci równomierność obecną przy poprzednich kompozytach. Może to świadczyć o tym, że wprowadzona ilość modyfikatora jest zbyt duża, przez co powstają aglomeraty poliuretanu.

Dodatek poliuretanu do żywicy epoksydowej wpływa w pozytywny sposób na jej właściwości. Dodatek poliuretanu do 10% skutkuje znacznym wzrostem udarność. Łańcuchy polimerowe rozproszone w matrycy epoksydowej są w stanie przyjmować na siebie energię uderzenia i pozwalają się tej energii rozejść po całej strukturze kompozytu co skutkuje tym, że materiał jest w stanie pochłonąć większą jej ilość. W przypadku, gdy obciążenie jest dostarczane wolniej i rośnie stopniowo (K_C) najlepsze właściwości posiadają kompozycje modyfikowane mniejszą ilością poliuretanu - max. 5%. Większa ilość poliuretanu daje wyniki zbliżone do czystej żywicy epoksydowej. Uelastyczniający efekt poliuretanu jest widoczny także w przypadku trójpunktowego zginania. Obniżeniu ulega naprężenie potrzebne do zerwania próbki jednocześnie zwiększa się odkształcenie kompozytu. Dodatek poliuretanu powyżej 10% skutkuje pogorszeniem właściwości mechanicznych. Poliuretan wpływa pozytywnie także na wytrzymałość termiczną materiału. Dodatek 7,5% i 10% poliuretanu skutkuje podwyższeniem temperatury początku rozkładu w porównaniu do czystej żywicy.

Obniżeniu ulega także temperatura zeszklenia kompozytu co pozwala na użytkowanie go w szerszym zakresie temperatur. Powyższe zmiany we właściwościach żywicy epoksydowej mają odzwierciedlenie w jej strukturze. Widma FTIR kompozytów binarnych wskazują na występowanie oddziaływań między matrycą polimeru, a łańcuchami poliuretanu. Najprawdopodobniej są to wiązania wodorowe. Największe oddziaływania objawiające się spłaszczeniem piku odpowiadającemu obecności grup O-H odnotowano dla kompozycji zawierającymi do 10% PU. Znajduje to odzwierciedlenie we właściwościach mechanicznych. Również, analiza zdjęć SEM wskazuje, że w przypadku próbek o tej zawartości modyfikatora mamy do czynienia z najlepszym rozproszeniem cząsteczek poliuretanu w matrycy kompozytu.

7.1.2. Nanokompozyty binarne modyfikowane Nanomer I.28E

Do modyfikacji żywicy Epidian 52 użyto powierzchniowo modyfikowanego montmorylonitu zawierającego 25-30% grup trimetylo-stearylo-amoniowych, o nazwie handlowej Nanomer I.28E. Montmorylonit wprowadzono w dwóch postaciach: sypkiej (in-situ) lub jako 15% dyspersję w acetonie.

Użycie nanonapełniacza w postaci dyspersji w acetonie pozwala na rozsuniecie płytek modyfikatora przez rozpuszczalnik, dzięki czemu łatwiejsza jest penetracja łańcuchów polimerowych (matrycy lub modyfikatora polimerycznego), przekładająca się na potencjalne wzmocnienie/uelastycznienie wytwarzanego materiału nanokompozytowego.

Otrzymanie kompozytów było zgodne o opisanym we wcześniejszej części procesem. Utwardzone kompozycje poddano badaniom i oznaczono ich udarność, K_C oraz wytrzymałość przy trójpunktowym zginaniu.

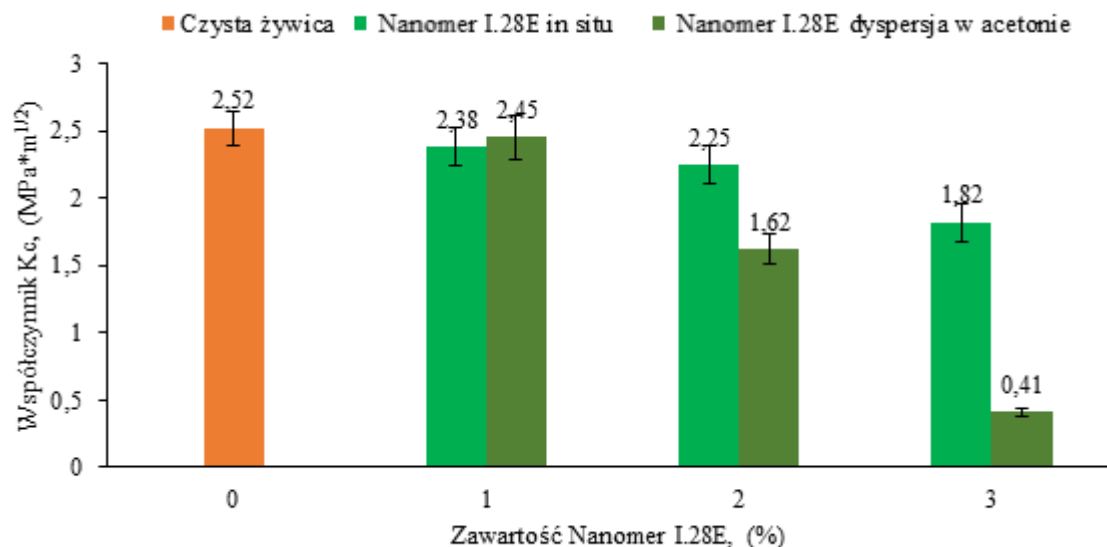
Na podstawie oznaczonych właściwości kompozytów różniących się postacią wprowadzonego MMT (in situ lub w dyspersji) oraz jego ilością, określono zalecaną postać nanonapełniacza oraz jego ilości stosowane w dalszej części pracy do sporządzania kompozycji hybrydowych.

7.1.2.1. Wpływ postaci nanonapełniacza na wybrane właściwości mechaniczne nanokompozytów

- **Odporność na propagację pęknięcia**

Na rysunku 17 mamy przedstawione wartości współczynnika K_C wyznaczonych dla nanokompozytów różniących się ilością nanonapełniacza oraz postaci (in situ lub dyspersja)

jego wprowadzenia. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem ilości nanonapełniacza obniżeniu ulega współczynnik K_C badanych próbek.

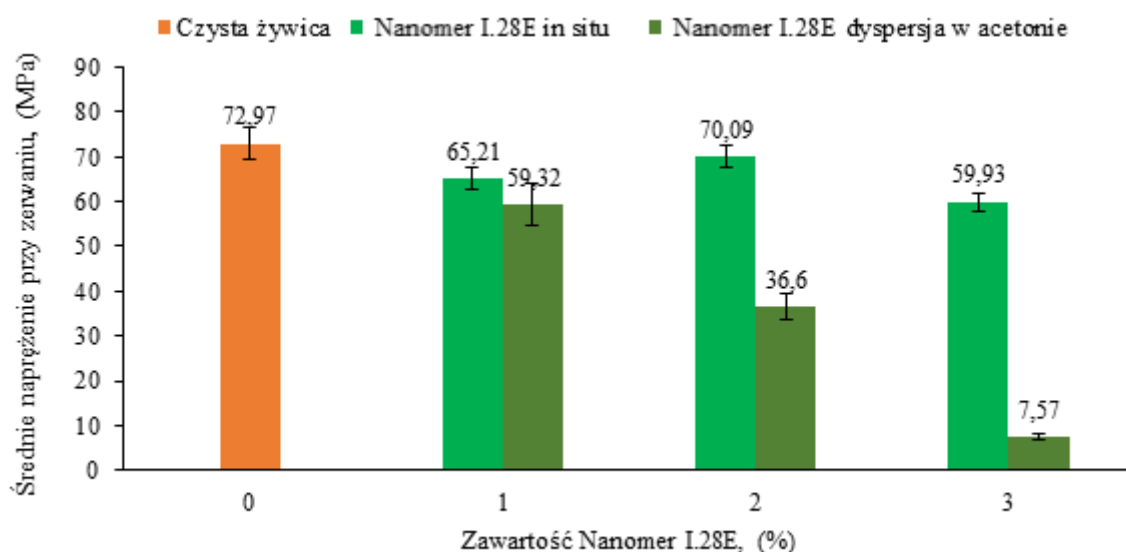


Rysunek 17. Współczynnik K_C próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanej Nanomer I.28E

Zaobserwowane pogorszenie badanej właściwości nie jest korzystne. Tendencja ta jest bardziej widoczna w przypadku próbek, w których użyto nanonapełniacza zdyspergowanego w acetonie niż w próbkach, gdzie modyfikator dodano in situ. W przypadku kompozycji zawierających MMT wprowadzony w postaci dyspersji obserwowany spadek jest spowodowany wpływem acetonu pozostałego w kompozycji po procesie mieszania. Podczas mieszania odparowuje bowiem ok. 35% acetonu, reszta zaś pozostaje zokludowana w żywicy. Zokludowanego acetonu nie można było usunąć bez konieczności wprowadzenia dodatkowego etapu otrzymywania takiego jak na przykład zastosowanie odciągania przy użyciu próżni. W kompozytach modyfikowanych najmniejszą ilością (tj. 1%) montmorylonitu nie jest zauważalny wpływ postaci w jakiej wprowadzany był nanonapełniacz. Ma to związek z tym, że kompozycja, w której MMT wprowadzony był w postaci dyspersji zawierała najmniejszą, znikomą ilość acetonu, który pozostając w tak niewielkich ilościach w mieszaninie działał jak plastyfikator. Nie pogarszał więc badanej właściwości. Dodatek większej ilości MMT (2% i 3%) determinował zwiększenie ilości wprowadzonego acetonu, który wpłynął już widocznie na pogorszenie badanej właściwości. Zjawisko to skutkuje drastycznym obniżeniem wartości (pogorszeniem właściwości) współczynnika K_C próbek sporządzonych z dyspersji MMT w stosunku do montmorylonitu wprowadzonego in situ.

- **Wytrzymałość na trójpunktowe zginanie**

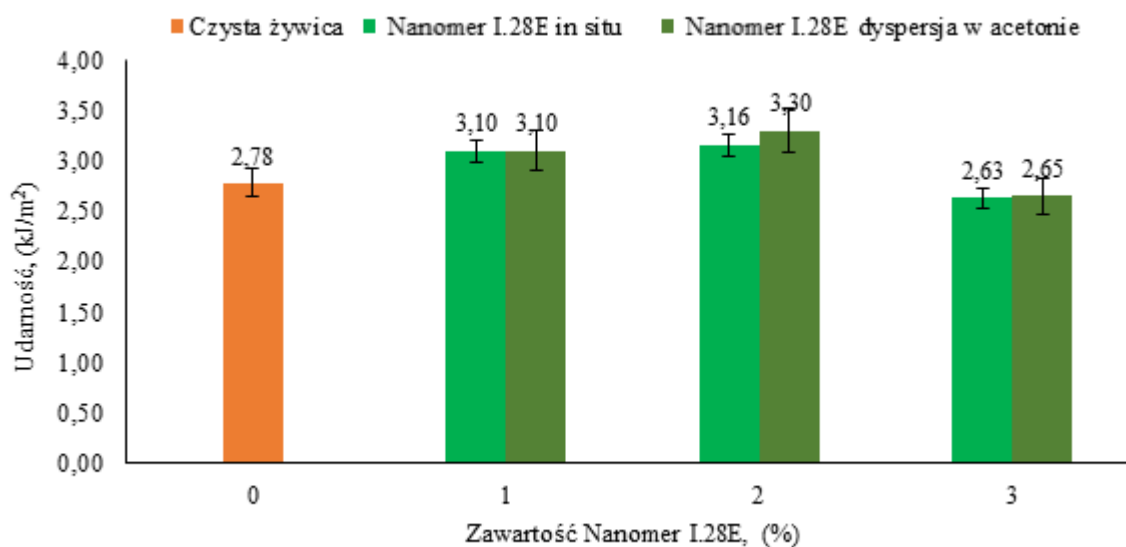
Podobny trend jak w przypadku K_C widzimy również przy trójpunktowym zginaniu. Dodatek MMT powoduje spadek średniego naprężenia przy zerwaniu bez względu na postać w jakiej go wprowadzono. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem ilości nanonapełniacza spada maksymalne naprężenie przy zerwaniu, a w przypadku próbek zawierających aceton spadek jest bardziej gwałtowny. W tym przypadku obserwowany jest również negatywny wpływ stosowanego acetonu (do sporządzenia dyspersji MMT). Powyższe obserwacje sugerować mogą konieczność eliminacji acetonu i wskazują na celowość dodatku MMT w postaci in situ.



Rysunek 18. Naprężenie przy zerwaniu próbek żywicy epoksydowej modyfikowanej za pomocą Nanomeru I.28E

- **Udarność Charpy'ego**

Na rysunku 19 widzimy wpływ ilości Nanomeru na udarność żywicy epoksydowej. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono wyraźny wpływ nanonapełniacza na udarność nanokompozytów. Można zaobserwować wzrost wytrzymałości na uderzenie dla próbek modyfikowanych 1% i 2% montmorylonitu. Największy wzrost odnotowano dla próbki zawierającej 2% modyfikatora. Poprawa wyniosła 18% dla MMT wprowadzonego w dyspersji i 13% dla tego wprowadzonego in situ. W przypadku kompozycji zawierających 3% modyfikatora można zauważyć spadek udarności do poziomu czystej żywicy Epidian 52. Postać MMT (in situ lub w dyspersji) nie wpływa na oznaczoną właściwość. Próbki zawierające taką samą ilość napełniacza mają zbliżoną udarność niezależnie czy jest w nich aceton czy nie.



Rysunek 19. Udamność Charpy’ego próbek żywicy epoksydowej modyfikowanej Nanomer I.28E

Podsumowanie:

W przypadku próbek modyfikowanych Nanomerem nie zaobserwowano znaczącej poprawy właściwości kompozytów w porównaniu do czystej żywicy. Spodziewano się odnotowania znaczącej poprawy badanych właściwości. Brak przewidywanej poprawy postanowiono wyjaśnić i postanowiono kilka następujących hipotez badawczych:

- I. właściwości mechaniczne nanokompozytu uwarunkowane są usunięciem rozpuszczalnika z mieszaniny przed etapem jej sieciowania;
- II. wydłużenie czasu mieszania żywicy epoksydowej z montmorylonitem pozwoli płytkom nanonapełniacza rozsunać się, co ułatwi penetrację łańcuchów żywicy epoksydowej pomiędzy rozsunięte płytki, a za tym polepszenie właściwości mechanicznych nanokompozytu.

Postawione wyżej hipotezy zainicjowały dalsze badania.

7.1.2.2. Wpływ acetonu na wybrane właściwości mechaniczne nanokompozytu

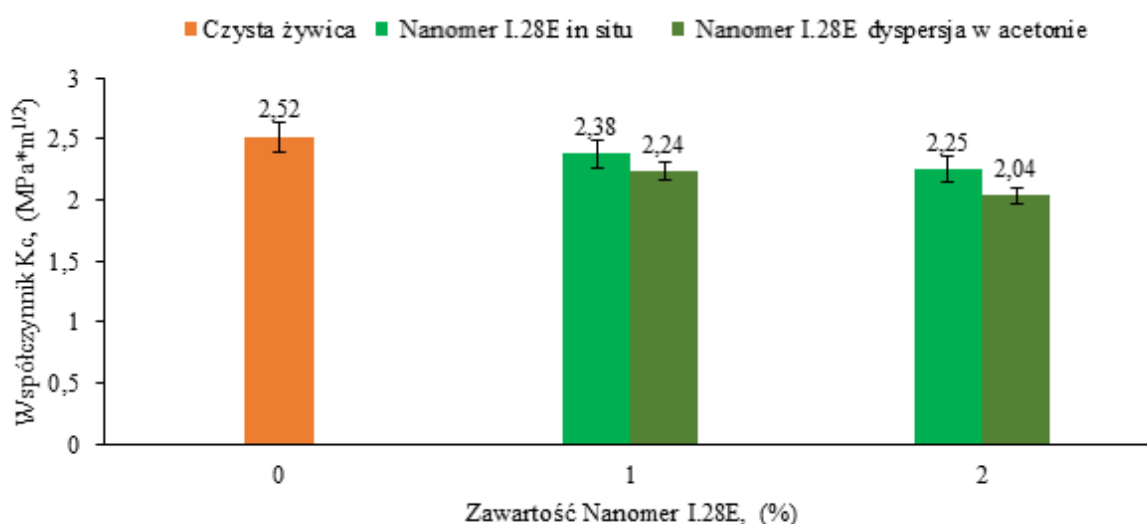
Hipoteza I: Właściwości mechaniczne nanokompozytu uwarunkowane są usunięciem rozpuszczalnika z mieszaniny przed etapem jej sieciowania

Aceton wprowadzany do żywicy wraz z nanonapełniaczem może mieć niekorzystny wpływ na właściwości kompozytów. Aby wyeliminować ten wpływ oraz sprawdzić zasadność wprowadzania MMT w postaci dyspersji postanowiono po dwustopniowym etapie mieszania

komponentów usunąć całkowicie aceton przy użyciu wysokiej próżni (0,1 MPA). Żywicę z dyspersją modyfikatora po wymieszaniu umieszczono w kolbie i podłączono pod pompę próżniową. Żywicę podgrzano do temperatury 40°C, a następnie przez 15 min poddawano działaniu próżni do momentu usunięcia całej ilości wprowadzonego z dyspersją acetonu.

Z ciekłych, pozbawionych acetonu kompozycji wytworzono próbki do badań i oznaczono wybrane właściwości mechaniczne usieciowanych nanokompozytów. Takim samym badaniom poddano próbki sporządzone z analogicznych do poprzednich ilości modyfikatora i matrycy, ale w tym przypadku Nanomer I.28E wprowadzono do ciekłego Epidianu 52 w postaci sypkiej in situ.

- **Odporność na propagację pęknięcia**

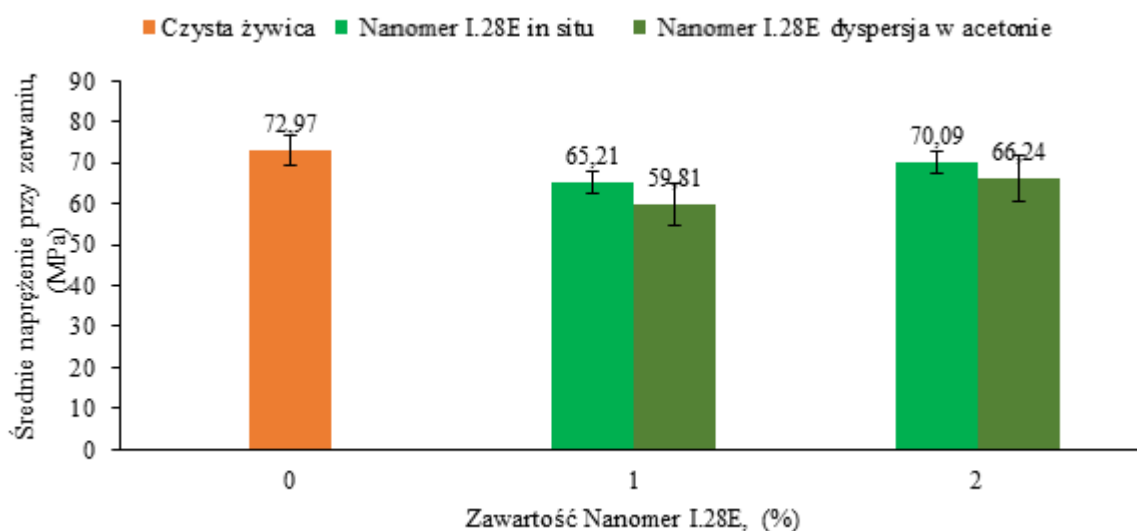


Rysunek 20. Współczynnik K_C próbek osnowy modyfikowanej Nanomer I.28E po usunięciu acetonu

Na powyższym rysunku widzimy wpływ ilości i postaci modyfikatora na współczynnik K_C kompozytów. Jak można zauważyć nie ma dużej różnicy w oznaczonej wytrzymałości próbek na propagację pęknięcia między tymi dwoma postaciami wprowadzenia nanonapełniacza. Kompozyty, w których nanonapełniacz został wprowadzony w postaci in situ charakteryzują się nieco wyższym współczynnikiem K_C niż ich odpowiedniki z nanonapełniaczem wprowadzonym w postaci dyspersji. Kompozyty modyfikowane 2% MMT posiadają niższy współczynnik K_C niż te modyfikowane 1% nanonapełniacza. Można stwierdzić, że w próbkach do których dodano zdyspergowany nanonapełniacz wartości oznaczonego współczynnika nie różnią się znacząco między kompozycją zawierającą 1% MMT, a tą z 2% MMT. Przeanalizowano również nanokompozyty które poddawane były homogenizacji przy pomocy ultradźwięków przez 90 min i wysnuto analogiczne wnioski.

- **Wytrzymałość na trójpunktowe zginanie**

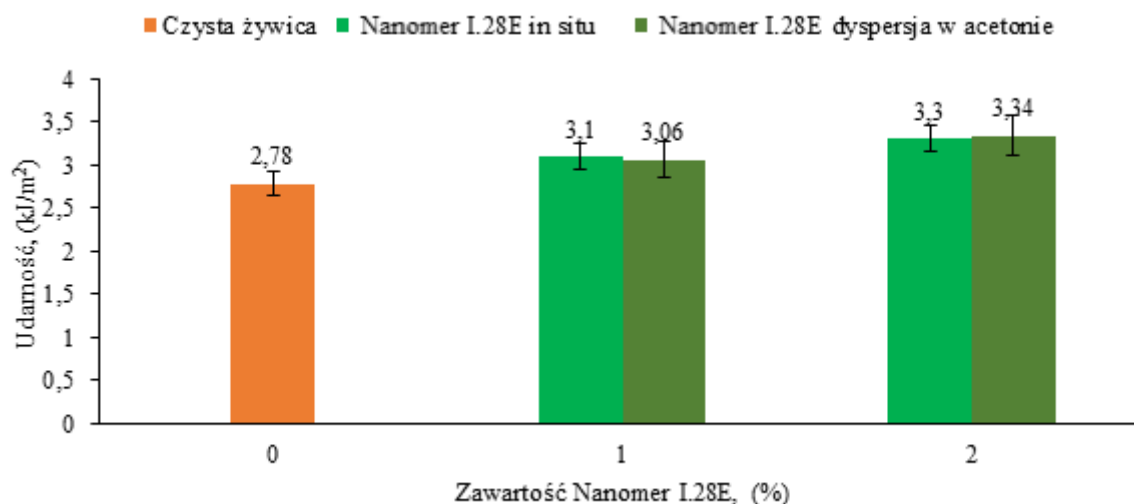
Na rysunku 21 przedstawiono wartości średniego naprężenia przy zerwaniu dla kompozytów modyfikowanych różnymi ilościami Nanomeru I.28E wprowadzonego in situ lub kompozytów wytworzonych z dyspersji i Epidianu 52 z etapem próżniowego oddestylowania acetonu. Jak można zauważyć, niezależnie od ilości wprowadzonego Nanomeru I.28E kompozyty, w których montmorylonit został wprowadzony do matrycy w postaci sypkiej, charakteryzują się lepszymi właściwościami niż te, gdzie użyto dyspersji modyfikatora w acetonie. Kompozyty, do których MMT wprowadzono in situ posiadają wyższe średnie naprężenie przy zerwaniu o ok. 5-10% w porównaniu do tejże właściwości kompozytów sporządzonych z dyspergowanego Nanomer I.28E.



Rysunek 21. Średnie naprężenie przy zerwaniu próbek żywicy modyfikowanej Nanomer I.28E po usunięciu acetonu

- **Udarność Charpy'ego**

Na rysunku 22 porównano udarność próbek, w których nanonapełniacz dodano w postaci sypkiej lub w postaci dyspersji nanonapełniacza w acetonie. Jak można zauważyć na oznaczoną właściwość nie wpływa metoda wprowadzenia napełniacza do matrycy. Kompozyty, w których MMT dodano w postaci dyspersji lub in situ nie różnią się znacznie wartością udarności, a różnica ta jest bardzo niewielka, rzędu kilku procent.



Rysunek 22. Udarność Charpy'ego próbek żywicy epoksydowej modyfikowanej Nanomer I.28E po usunięciu acetonu

Podsumowując powyższe wyniki można dojść do wniosku, że w przypadku nanonapełniacza Nanomer I.28E dodawanie go do żywicy w postaci dyspersji jest niezasadne. W tym przypadku, wbrew dotychczasowym teoriom zdyspergowanie MMT w acetonie (w przyjętych warunkach) nie powoduje lepszego rozsunęcia płytek napełniacza. Ponadto dodanie Nanomeru I.28E w tej postaci powoduje konieczność przeprowadzenia jeszcze jednej operacji podczas otrzymania nanokompozytu (oddestylowanie acetonu). W związku z tym można uznać, że dodawanie nanonapełniacza w postaci sypkiej jest korzystniejsza pod względem ekonomicznym oraz uzyskiwanych właściwości nanokompozytów.

7.1.2.3. Wpływ czasu homogenizacji kompozycji mieszadłem ultradźwiękowym na wybrane właściwości mechaniczne nanokompozytów

Hipoteza II: Wydłużenie czasu mieszania żywicy epoksydowej z montmorylonitem pozwoli płytkom nanonapełniacza rozsunąć się, co ułatwi penetrację łańcuchów żywicy epoksydowej pomiędzy rozsunięte płytki, a za tym polepszenie właściwości mechanicznych nanokompozytu

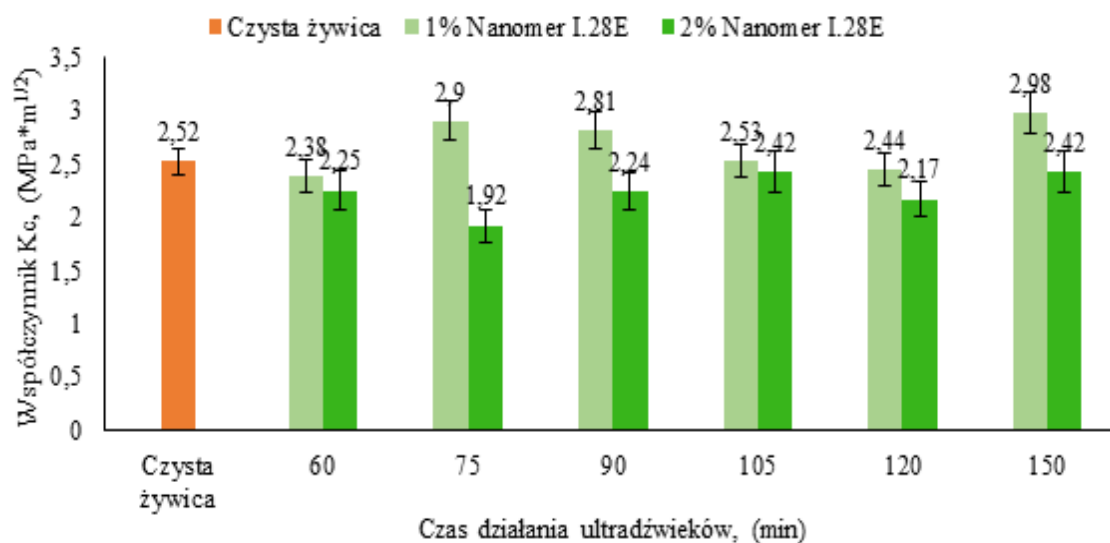
Jako lepszą postać wprowadzonego do żywicy epoksydowej nanonapełniacza Nanomer I.28E uznano dodanie go do Epidianu 52 w postaci in situ. Wprowadzenie go w postaci dyspersji w acetonie nie skutkowało otrzymaniem kompozytu o lepszych właściwościach. Ponadto z uwagi na dodatkowy etap - oddestylowanie acetonu wydłużony jest proces

otrzymywania nanokompozytów. Stąd wprowadzanie MMT w postaci dyspersji uznano za bezzasadne.

Dalsze badania prowadzono zatem na próbkach, w których MMT wprowadzony był „in situ”. Sprawdzono postawioną wcześniej hipotezę i sprawdzono czy wydłużenie czasu mieszania żywicy epoksydowej z montmorylonitem pozwoli płytkom nanonapełniacza rozsunąć się. Rozsuniecie takie ułatwi penetrację łańcuchów żywicy epoksydowej pomiędzy płytki i wpłynie na polepszenie właściwości mechanicznych nanokompozytu. Badania prowadzono na próbkach zawierających 1% i 2% montmorylonitu z uwagi na fakt, że kompozyty zawierające 3% Nanomeru I.28E charakteryzowały się znacznym pogorszeniem badanych właściwości zarówno w porównaniu z czystą żywicą, jak i z kompozytami zawierającymi mniejsze ilości modyfikatora. Z tego powodu zdecydowano się na zaniechanie wykonywania prób z większą ilością modyfikatora niż 2%. Postanowiono określić wpływ czasu działania ultradźwięków w celu wyznaczenia optymalnego czasu. Za optymalny czas uznano taki przy zastosowaniu, którego uzyskano kompozyty o najlepszych właściwościach mechanicznych. W zakresie od 60 do 150 minut mieszania ultradźwiękami, wyznaczono 5 punktów pomiarowych (75 min, 90 min, 105 min, 120 min, 150 min). Nie zmieniano czasu mieszania przy użyciu mieszadła mechanicznego i pozostano przy wartości 10 min.

- **Odporność na propagację pęknięcia**

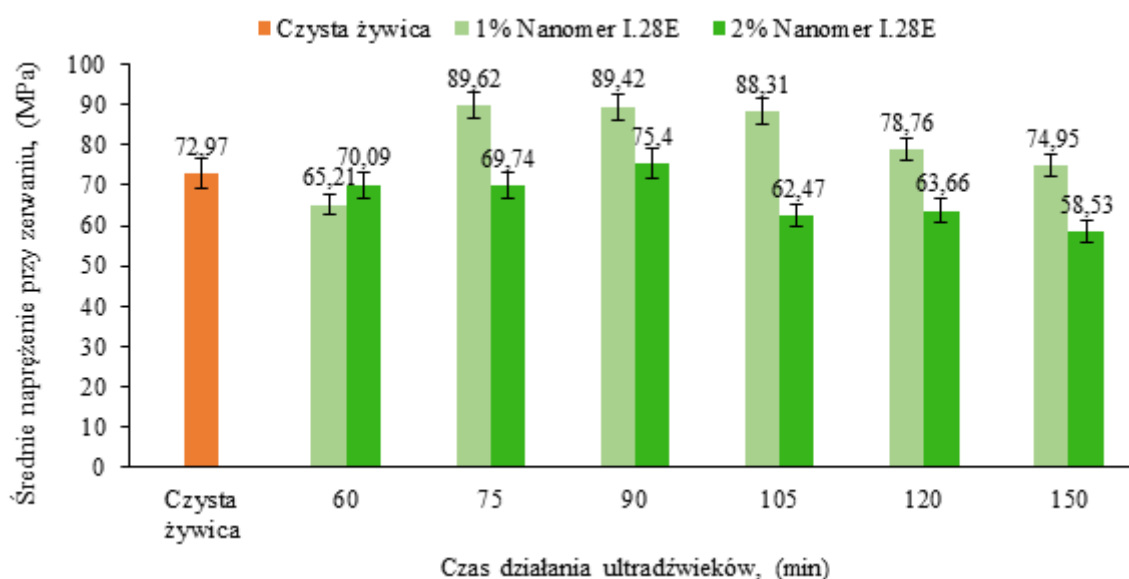
Rysunek 23 przedstawia wpływ czasu mieszania i ilości na współczynnik intensywności naprężeń (K_c) badanych kompozycji. Wyraźny jest wpływ czasu homogenizacji na wartość współczynnika K_c .



Rysunek 23. Wpływ czasu homogenizacji i ilości MMT na współczynnik K_C próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych Nanomer I.28E

Jak można zauważyć bez względu na czas mieszania kompozycji dużo lepsze wartości K_C odnotowano dla próbek zawierających 1% MMT w porównaniu do nanokompozytów zawierających większą jego ilość tj. 2%. W przypadku kompozytów zawierających 1% modyfikatora początkowo wraz z wydłużeniem czasu mieszania kompozycji następuje wzrost badanej właściwości. Maksimum osiągnięte jest dla próbki mieszanej przez 75 min. Dalsze zwiększanie czasu mieszania powoduje obniżenie współczynnika K_C . Wyjątkiem od tego trendu jest próbka homogenizowana przez 150 min, ponieważ posiada ona współczynnik K_C zbliżony do tego jakim charakteryzuje się próbka mieszana przez 75 min. Największą poprawę właściwości można zaobserwować dla próbek zawierających 1% nanonapełniacza i homogenizowanych przez 75, 90 i 150 min. Poprawa właściwości wyniosła odpowiednio 15% dla próbek mieszanych przez 75 i 150 min oraz 11% dla próbki 90 min. W przypadku próbek modyfikowanych 2% MMT dla żadnego z testowanych czasów mieszania nie odnotowano poprawy badanej właściwości w stosunku do próbki zerowej. Wartość współczynnika K_C tych próbek spada wraz ze wzrostem czasu mieszania. Minimum wartości osiąga próbka mieszana przez 75 min. Dalsze zwiększanie czasu homogenizacji powoduje wzrost współczynnika, lecz wartości nie osiągają poziomu K_C czystej żywicy Epidian 52.

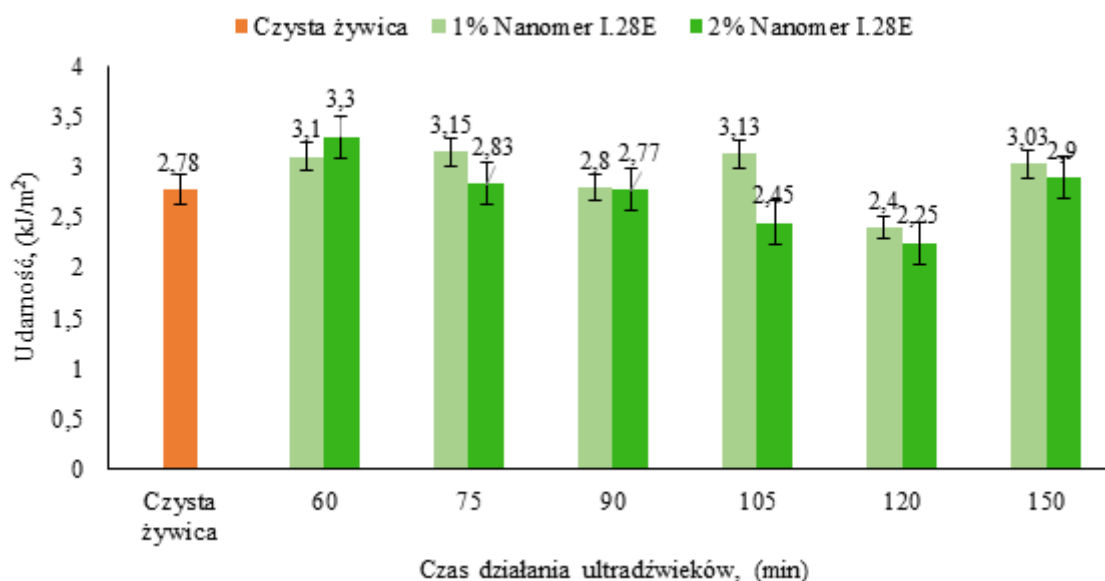
- **Wytrzymałość na trójpunktowe zginanie**



Rysunek 24. Wpływ czasu homogenizacji i ilości MMT na średnie naprężenie próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych Nanomer I.28E

Powyższy rysunek przedstawia wartości naprężenia przy zerwaniu dla próbek modyfikowanych 1% lub 2% Nanomeru I.28E sporządzanych przy różnych czasach mieszania ultradźwiękami. Wydłużanie do 90 minut czasu mieszania powoduje wzrost maksymalnego naprężenia przy zerwaniu próbek modyfikowanych 1% Nanomer I.28E. Nanokompozyty z mieszanin dyspergowanych przez 75 min-105 min charakteryzują się podobnymi wartościami naprężenia przy zerwaniu. Dalsze wydłużanie czasu mieszania skutkuje stopniowym spadkiem badanej właściwości. Maksymalną wartość naprężenia można zaobserwować dla próbek zawierających 1% nanonapełniacza i homogenizowanych przez 75, 90 i 105 min. Poprawa badanego parametru wyniosła 20%. Naprężenie przy zerwaniu próbek homogenizowanych przez 120 i 150 min są porównywalne do wartości jakie posiada czysta żywica. Zanotowano poprawę tylko kilku procent. W przypadku próbek modyfikowanych 2% MMT dla żadnego z testowanych czasów mieszania nie odnotowano znaczącej poprawy badanego parametru w stosunku do próbki zerowej. W przypadku kompozytów zawierających 2% modyfikatora zwiększanie czasu homogenizacji powoduje wzrost maksymalnego naprężenia, które osiąga maksimum dla próbki mieszanej przez 75 min. Poprawa badanej właściwości w przypadku tej próbki mieści się w granicy błędu oznaczenia. Dalsze wydłużanie czasu powoduje stopniowy spadek maksymalnego naprężenia do wartości poniżej wartości odnotowanej dla czystej żywicy. Wszystkie kompozyty modyfikowane 2% nanonapełniacza charakteryzują się niższym naprężeniem przy zerwaniu niż ich odpowiedniki, o tym samym czasie mieszania zawierające 1% MMT. Wyjątkiem są tu próbki mieszane przez 60 min. Dla tego czasu to próbka modyfikowana 2% MMT ma niewiele wyższe naprężenie przy zerwaniu, a odnotowana poprawa jest w granicach błędu oznaczenia.

- **Udarność Charpy'ego**



Rysunek 25. Wpływ czasu homogenizacji i ilości MMT na udarność próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych Nanomer I.28E

Powyższy rysunek przedstawia wpływ ilości MMT oraz czasu jego dyspergowania w Epidian 52 przy użyciu mieszadła ultradźwiękowego na udarność kompozytów epoksydowych. W przypadku próbek modyfikowanych 1% montmorylonitu ciężko zauważyć wyraźny trend w zależności udarności od czasu mieszania kompozycji. Jak można zauważyć ilość MMT ma wpływ na udarność kompozytów i nie zależy to od czasu homogenizacji składników. Nanokompozyty modyfikowane 1% MMT charakteryzują się większymi wartościami udarności w porównaniu z próbkami zawierającymi 2% Nanomer I.28E. Największą poprawę właściwości można zaobserwować dla kompozytów sporządzanych z udziałem 1% nanonapełniacza, homogenizowanych przez 60, 105 oraz 150 min. Poprawa wyniosła średnio 12%. Próbki z dwóch pozostałych kompozycji mieszanych przez 75 min i 120 min charakteryzują się niższą wartością udarności, nieznacznie tylko lepszą niż próbka zerowa.

W przypadku próbek modyfikowanych 2% MMT udarność ulega obniżeniu wraz ze wzrostem czasu mieszania za pomocą mieszadła ultradźwiękowego. Najwyższą wartość badanej właściwości odnotowano dla próbki homogenizowanej przez 60 min. Poprawa w porównaniu do czystej żywicy wyniosła 18%. Dalsze zwiększanie, ponad 60 min czasu mieszania skutkowało spadkiem badanej właściwości. Ponad 105 min homogenizacji mieszanin prowadzi do wytworzenia kompozytów charakteryzujących się niższą wartością badanej właściwości niż próbka zerowa. Wyjątkiem od zauważalnego trendu jest kompozycja

mieszana przez 150 min, a dla sporządzonego z niej kompozytu odnotowano poprawę w porównaniu z udarnością próbek mieszanych przez 120 min i czystej żywicy Epidian 52.

Po przeprowadzeniu powyższych prób stwierdzono, że optymalnym czasem homogenizacji żywicy z nanonapełniaczem jest 10 min za pomocą mieszadła mechanicznego i 75 min lub 90 min przy użyciu mieszadła ultradźwiękowego. Czasy te wybrano na podstawie poprawy wytrzymałości na trójpunktowe zginanie oraz odporności na propagację pęknięć. Ze względu na ekonomiczny aspekt uznano czas 75 min jako lepszy od 90, ze względu na krótszy czas pracy niezbędnej do tego etapu aparatury, a co za tym idzie mniejsze zużycie energii.

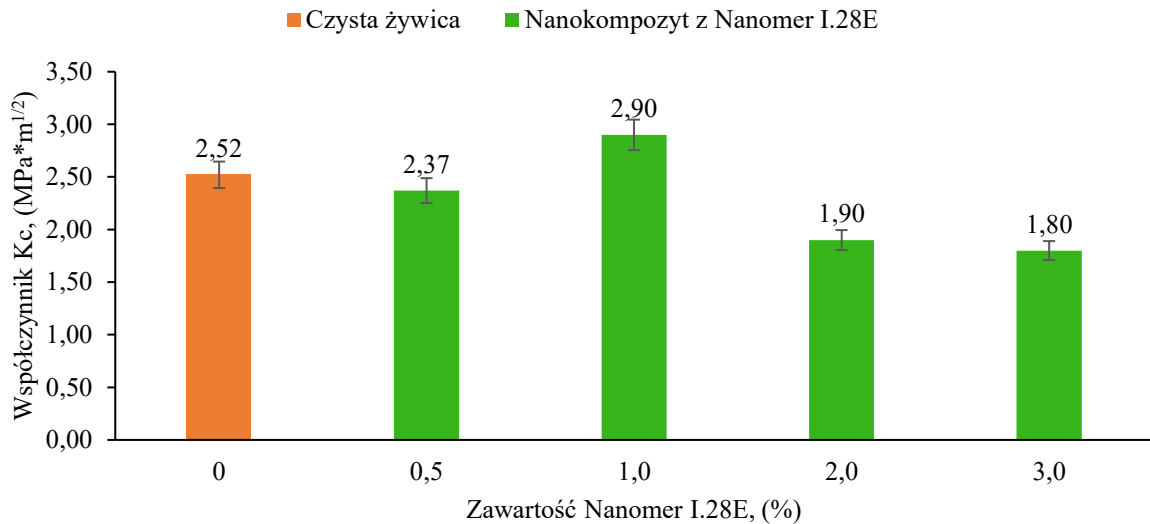
7.1.2.4 Wpływ ilości dodanego Nanomeru I.28E na wybrane właściwości nanokompozytu

Jako lepszą postać wprowadzonego do żywicy epoksydowej nanonapełniacza Nanomer I.28E uznano dodanie go do Epidianu 52 w postaci in situ. Jako najlepszy czas mieszania uznano 75 min i 90 min z racji na poprawę właściwości mechanicznych kompozytów otrzymywanych przy takim czasie homogenizacji przy użyciu ultradźwięków. Zdecydowano się na czas sonifikacji 75 min, a nie na 90 min ze wspomnianych względów ekonomicznych (krótszy czas mieszania a tym samym mniejsze zużycie energii).

Dalsze badania prowadzono zatem na próbkach, w których MMT wprowadzony był „in situ” i mieszany przy użyciu ultradźwięków przez 75 min. Badania prowadzono na próbkach zawierających różne ilości Nanomeru I.28E w celu wytypowanie ilości nanomodifikatora, który spowoduje największą poprawę właściwości mechanicznych. Montmorylonit Nanomer I.28 dodawano w następujących ilościach: 0,5%, 1%, 2%, 3%.

- **Odporność na propagację pęknięcia**

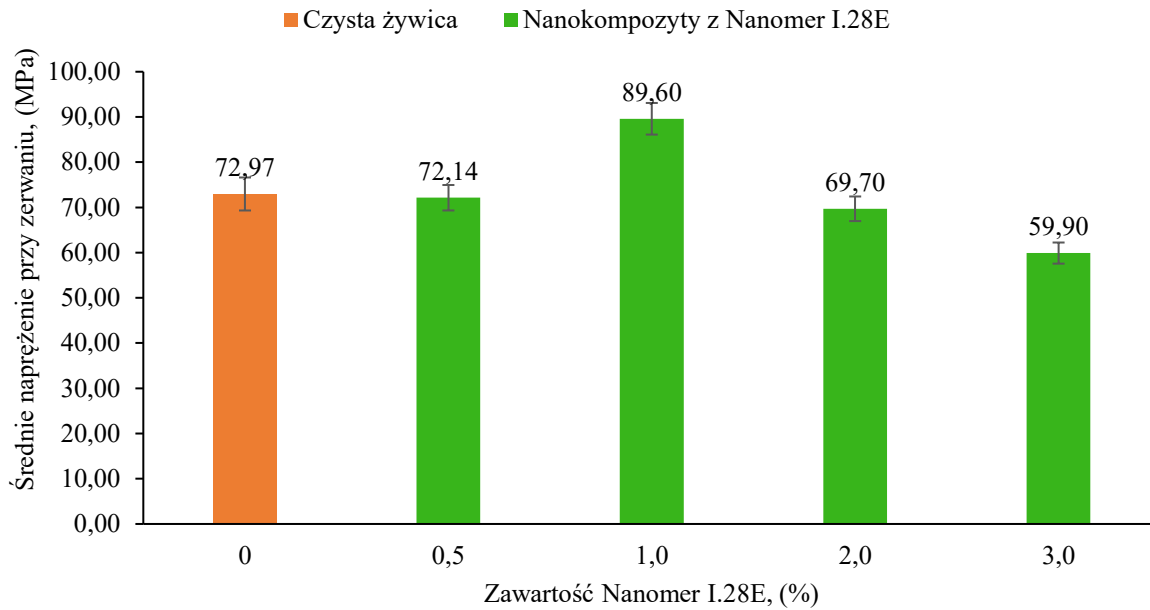
Rysunek 26 przedstawia wartości współczynnika K_C dla nanokompozytów żywicy Epidian 52 zawierających różne ilości montmorylonitu Nanomer I.28E. Dodatek modyfikatora w ilości 1% powoduje niewielki wzrost współczynnika K_C (o około 15%) w porównaniu do czystej żywicy. Wraz ze wzrostem ilości nanonapełniacza badana właściwość ulega pogorszeniu. Dla kompozycji zawierającej 0,5% MMT współczynnik K_C jest na poziomie czystej żywicy. Próbki zawierające 2% i 3% MMT charakteryzują się już niekorzystnie niższym współczynnikiem w porównaniu do czystej żywicy.



Rysunek 26. Współczynnik K_c próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych Nanomer I.28E

- **Wytrzymałość na trójpunktowe zginanie**

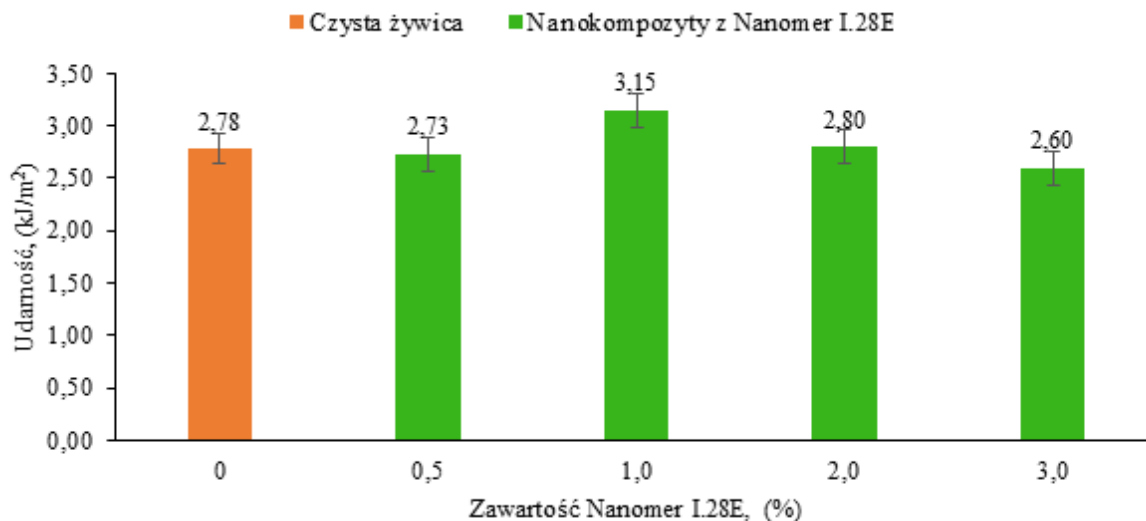
Poniższy rysunek przedstawia wpływ dodatku nanonapełniacza Nanomer I.28E na maksymalne naprężenie jakie jest w stanie wytrzymać kompozyt tuż przed zniszczeniem podczas trójpunktowego zginania. Dodatek 1% montmorylonitu zwiększa się maksymalne naprężenie przy zerwaniu badanego kompozytu. Maksimum badanej właściwości osiągnęte jest więc przez próbkę modyfikowaną 1% tego nanonapełniacza. Dalsze zwiększanie (>1%) ilości modyfikatora skutkuje spadkiem naprężenia do wartości zbliżonej do tej jaką osiąga próbka modyfikowana 0,5% Nanomeru I.28E oraz niemodyfikowana żywica. Próbkę modyfikowaną 1% nanonapełniacza charakteryzuje się o 20% wyższym maksymalnym naprężeniem w porównaniu do czystej żywicy Epidian 52. W przypadku pozostałych kompozycji nie możemy mówić o poprawie badanej właściwości.



Rysunek 27. Naprężenie przy zerwaniu próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych Nanomer I.28E

- **Udarność Charpy'ego**

Na rysunku 28 zaprezentowano udarność nanokompozytów binarnych różniących się zawartością Nanomeru I.28E. Poprawę udarności odnotowano wyłącznie dla próbki modyfikowanej 1% nanomodifikatora. Dodanie 2% i 3% modyfikatora powoduje spadek udarności do poziomu czystej żywicy. Nanokompozyty zawierające 1% modyfikatora charakteryzują się najwyższą udarnością, a wzrost badanego parametru dla tej najlepszej kompozycji wynosi ok. 15%.

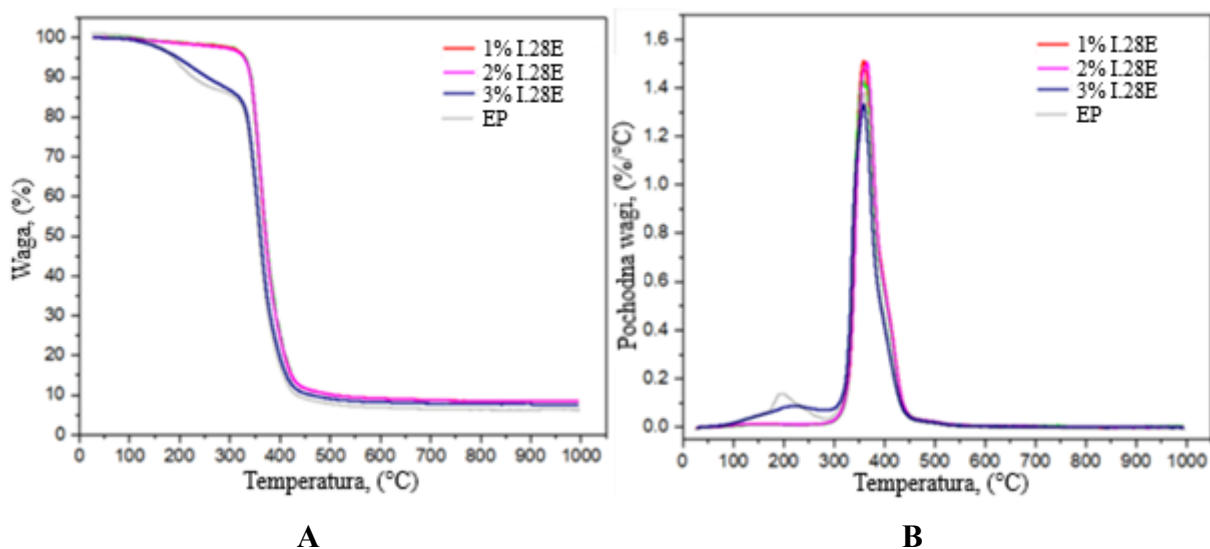


Rysunek 28. Udarność próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych Nanomer I.28E

Biorąc pod uwagę wszystkie trzy badane parametry (wykresy 26, 27, 28) jako najkorzystniejszą ilość modyfikatora uznano 1% Nanomeru I.28E. Ta ilość montmorylonitu w połączeniu z innymi modyfikatorami zostanie użyta do tworzenia próbek hybrydowych. Najlepsza próbka modyfikowana Nanomerem I.28E (zawierająca 1% modyfikatora) charakteryzuje się udarnością na poziomie 3,15 kJ/m² oraz maksymalnym naprężeniem o wartości 89,62N. W przypadku trzeciej z badanych właściwości - odporności na propagację pęknięcia możemy stwierdzić, że obecność Nanomeru I.28E w pozytywny sposób wpływa na matrycę kompozytu. Jednakże określenie właściwości termicznych tych nanokompozytów pozwoli ugruntować ostateczny wniosek dotyczący tego nanonapełniacza.

- **Termogravimetria**

Na rysunku 29 przedstawiono termogramy z krzywymi TGA i dTG kompozytów modyfikowanych różną ilością nanocząstek Nanomer I.28E. Jak można zauważyć przebieg krzywych TGA i dTG próbki zerowej (bez dodatków) i próbki zawierającej najmniejszą i największą ilość Nanomer I.28E jest identyczny. W przypadku omawianych kompozycji proces rozkładu termicznego jest dwuetapowy. Temperatura początku procesu rozkładu jest taka sama i wynosi 194°C. Natomiast temperatura, w której dochodzi do ubytku 5% masy próbki również temperatura, w której odnotowano największy ubytek masy oraz temperatura dolnego spłaszczenia termogramu pokrywa się dla czystej żywicy oraz próbek zawierających 0,5% oraz 3% MMT.



Rysunek 29. Termogramy TGA (a) and dTG (b) kompozytów epoksydowych modyfikowanych Nanomer I.28E

W przypadku kompozytów modyfikowanych 1% i 2% Nanomeru I.28E możemy mówić o zbliżonym przebiegu rozkładu termicznego. Utrata 5% masy próbki następuje w temperaturze 330°C (temperatura ta jest wyższa o ok. 70%). Zatem widzimy drastyczny wzrost termoodporności nanokompozytów zawierających 1% i 2% Nanomer I.28E tj. o ponad 130 stopni w porównaniu z czystą żywicą i zawierającą 0,5% nanododatku. Temperatura spłaszczenia krzywej będąca końcową temperaturą rozkładu dla tych dwóch kompozytów wynosi ok. 434°C. Maksymalna szybkość utraty masy dla tych kompozytów jest osiągnięta w ok. 368°C. Zestawienie temperatur charakteryzujących każdą z przemian termicznych kompozycji zestawiono w tabeli poniżej.

Tabela 8. Temperatury odczytane z termogramów kompozytów epoksydowych modyfikowanych różnymi ilościami Nanomeru I.28E

Zawartość Nanomer I.28E (%)	Temperatura ubytku 5% masy próbki [°C]	Temperatura, w której następuje najszybszy ubytek masy [°C]	Temperatura końca procesu degradacji [°C]
0	192	358	430
0,5	194	360	433
1	330	368	434
2	330	368	434
3	200	363	426

Na podstawie analizy termogramów można stwierdzić, że najlepszą stabilnością termiczną charakteryzują się kompozyty polimerowe modyfikowane 1% i 2% modyfikatora Nanomer I.28E.

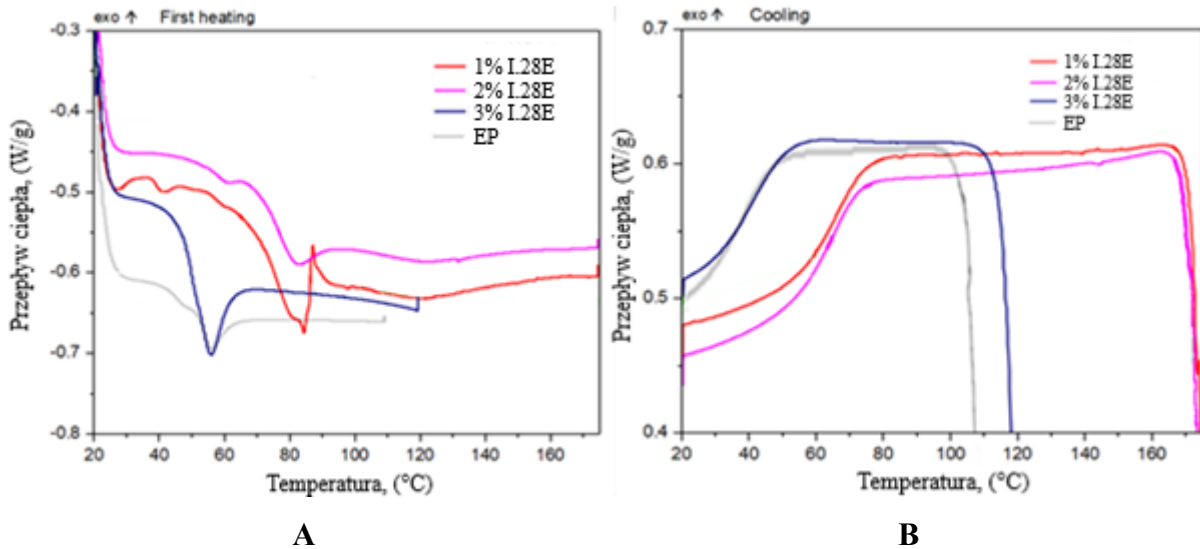
- **Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)**

Na podstawie termogramów wyznaczono temperatury przemian fazowych. Termogramy te przedstawiają zależność przetworzonych sygnałów kalorymetrycznych od temperatury ogrzewania próbek różniących się ilością nanonapełniacza - Nanomer I.28E. Każdy termogram wykazuje ekstrema pików energetycznych. Temperatury przemian określone są przez styczne do linii czoła pików w punkcie przegięcia. Krzywa DSC przedstawiono na rys. 28 zaś temperatury przemian fazowych zaznaczone na rysunku. Na termogramach różniących się ilością nanonapełniacza zidentyfikowano wyraźne endotermiczne piki przypisywane przejściu fazowemu ze stanu zeszklenia w stan elastyczny. Wartość tej temperatury zwanej temperaturą zeszklenia (T_g) ma ścisły związek z ilością Nanomeru I.28E wprowadzonego do żywicy Epidian 52.

Czysta żywica charakteryzuje się wartością T_g wynoszącą 47°C . Taką samą wartością tej temperatury charakteryzuje się nanokompozyt zawierający 3% MMT. Jednakże zauważamy zmianę wartości T_g dla nanokompozytów zawierających 1% lub 2% nanonapełniacza. Temperatura tej przemiany dla próbek modyfikowanych 1% i 2% MMT zwiększa się o około 24 stopnie osiągając wartości 70°C - dla nanokompozytu zawierającego 1% MMT i 74°C dla kompozytu z 2% MMT. Świadczy to o tworzeniu się adduktów pomiędzy matrycą epoksydową, a taką ilością organofilowego napełniacza. Brak takiego przesunięcia w nanokompozycie z 3% MMT świadczy natomiast o braku oddziaływania między komponentami tej próbki.

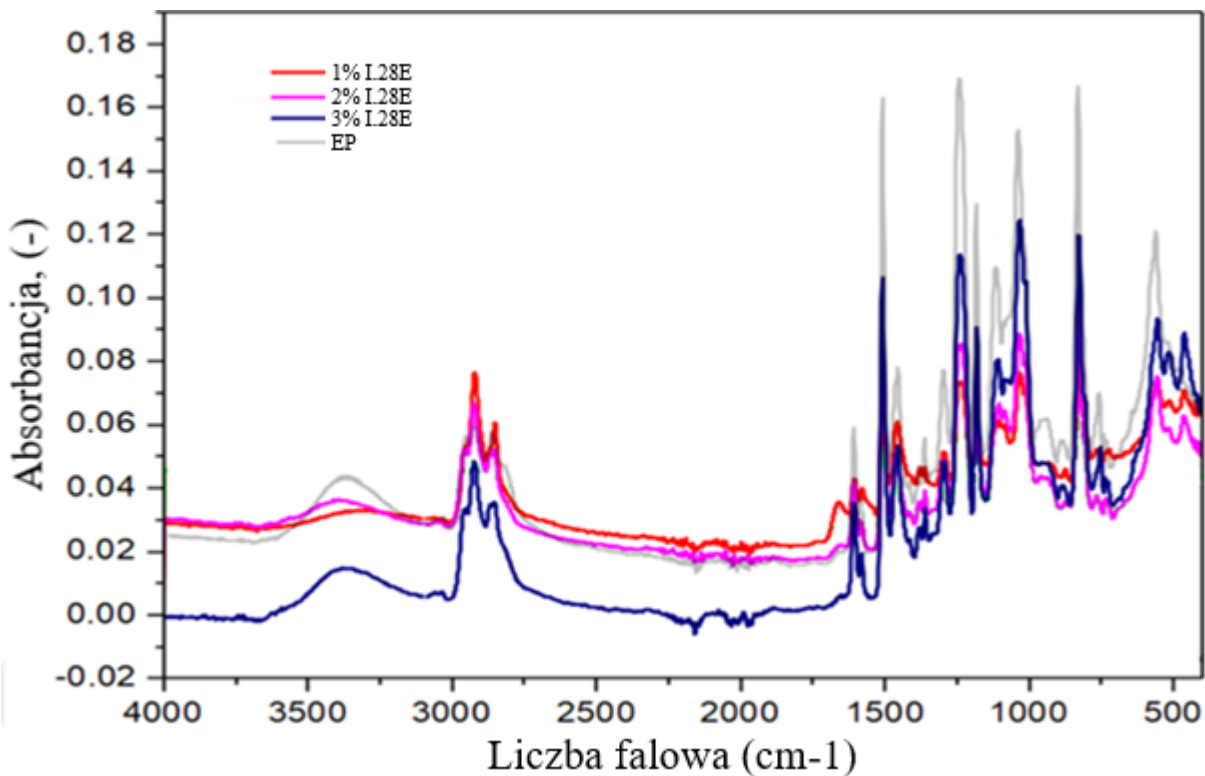
Kolejny charakterystyczny egzotermiczny pik związany jest z procesami destrukcyjnymi próbki, a wyznaczany jest z termogramu studzenia kompozytów. Temperatura destrukcji wyznacza ich termoodporność. Jak można zauważyć (rysunek 28b) termoodporność żywicy bez dodatków jest najniższa bowiem rozkład Epidian 52 zachodzi w temperaturze 108°C . Dodatek największej ilości tj. 3% MMT skutkuje nieznacznym podwyższeniem tej temperatury o około 10°C . Tak niewielki wzrost T_d mieści się w granicach błędów oznaczenia, co świadczy o tym, że dodany w ilości 3% MMT nie oddziałuje z żywicą epoksydową.

Wprowadzenie do matrycy 1% i 2% MMT skutkuje natomiast znaczącą zmianą wartości T_d do wartości 165°C w nanokompozycie z 1% MMT i 170°C w próbce z 2% Nanomer I.28E. Fakt ten potwierdza interakcję pomiędzy matrycą, a takimi (1% lub 2%) ilościami MMT.



Rysunek 30. Termogramy DSC kompozytów epoksydowych modyfikowanych Nanomer I.28E

• **Fourierowska spektroskopia w podczerwieni**



Rysunek 31. Widma FTIR kompozytów epoksydowych modyfikowanych poliuretanem Nanomer I.28E

Powyższy wykres prezentuje zestawienie widm w podczerwieni czystej żywicy epoksydowej, jej kompozytów z różnymi ilościami Nanomeru I.28E. Na spektrogramach zidentyfikowano wszystkie charakterystyczne dla żywicy epoksydowej piki. Drgania grup

charakterystycznych dla stosowanej w badaniach matrycy potwierdzające jej budowę chemiczną.

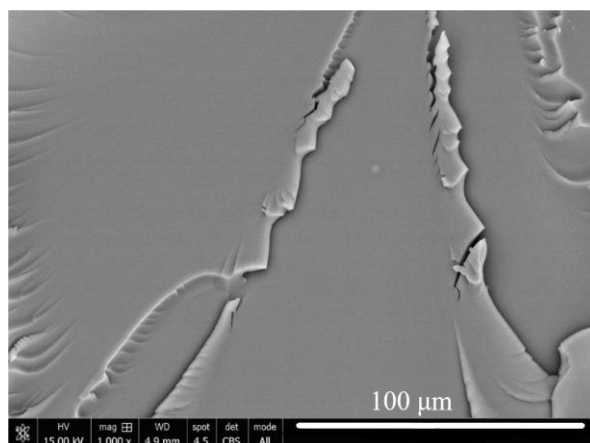
Należy zauważyć, że większość z zanotowanych na widmach FTIR sygnałów mają taką samą intensywność zarówno na widmie czystej żywicy epoksydowej jak i na widmach jej nanokompozytów i występują w tym samym zakresie częstości grupowych.

Bez względu na skład próbek (czysta żywica lub jej nanokompozyt) zidentyfikowano występujące w tym samym zakresie liczb falowych, o tej samej intensywności piki przypisywane: asymetryczne rozciągające drgania C-H grup CH_3 (2967 cm^{-1}); asymetryczne rozciągające drgania C-H grup CH_2 (2947 cm^{-1}); symetryczne rozciągające drgania C-H grup CH_2 i CH_3 (2880 cm^{-1}); rozciągające drgania C-C, C-N (2880 cm^{-1}); (1606 , 1582 , 1496 i 1455 cm^{-1}); asymetryczne drgania zginające C-H w CH_2 (1300 cm^{-1}); alifatyczne drgania rozciągające C-O (1250 cm^{-1} i 1195 cm^{-1}) oraz charakterystyczne drgania grup epoksydowych przy 915 cm^{-1} .

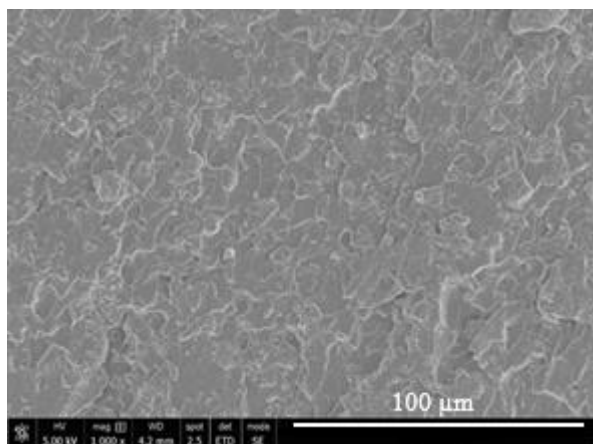
Jak można zauważyć pik występujący przy liczbie falowej 3300 cm^{-1} charakteryzują się zmniejszoną intensywnością. Pochodzi on z drgań rozciągających licznych i charakterystycznych dla żywicy epoksydowej grup O-H. Intensywność tego piku w czystej żywicy jest duża. Dodatek największej ilości Nanomer I.28E tj. 3% nie wpływa na powierzchnię tego piku. Można zatem wnioskować, że 3% dodatek MMT nie powoduje żadnych interakcji z żywicą poprzez wspomniane grupy O-H. Jednakże wprowadzenie w skład żywicy 1% lub 2% MMT skutkuje wyraźnym zmniejszeniem powierzchni piku świadczącym o interakcji grup O-H z taką ilością MMT. Na tej podstawie przypuszcza się, że dodatek do matrycy Epidian 52 1% lub 2% Nanomer I.28E jest zasadny ze względu na interakcje zachodzące pomiędzy składnikami tych nanokompozytów binarnych.

● **Mikroskopia elektronowa**

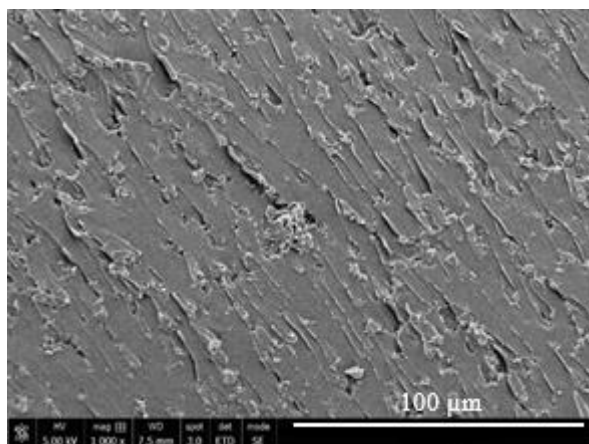
Rysunek numer 32 przedstawia mikrofotografie kompozytów epoksydowych modyfikowanych różnymi ilościami montmorylonitu Nanomer I.28E. Na rysunku przedstawiono mikrografie SEM powierzchni pęknięcia próbek żywicy epoksydowej i jej kompozycji zawierających różne ilości nanonapełniacza Nanomer I.28E. Obrazy przełomu poddanych zniszczeniu próbek pozwalają na wytłumaczenie mechanizmu oddziaływania nanonapełniacza rzutującego na właściwości mechaniczne tych kompozytów binarnych. Ukazana na zdjęciu 30a powierzchnia pęknięcia próbki zerowej jest lekko falista i szklista co wskazuje na występowanie regularnej i elastycznej drogi propagacji pęknięć, a obszary kruche pęknięcia są niemal niewidoczne.



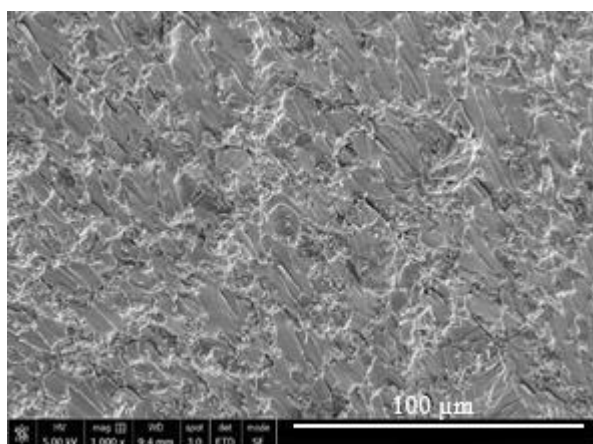
a) Czysta żywica Epidian 52



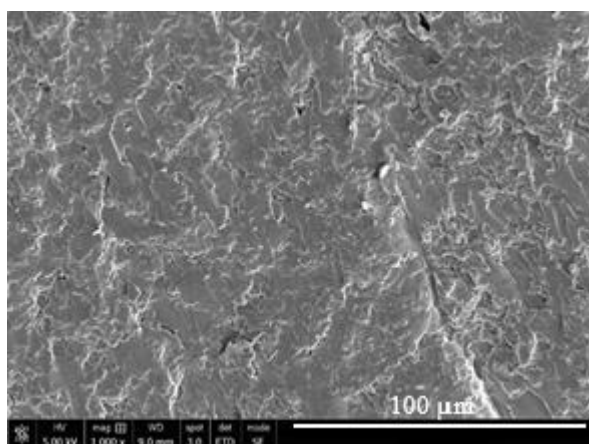
b) 0,5% Nanomer I.28E



c) 1% Nanomer I.28E



d) 2% Nanomer I.28E



e) 3% Nanomer I.28E

Rysunek 32. Zdjęcia SEM żywicy epoksydowej i jej kompozytów modyfikowanych Nanomerem I.28E

Na kolejnych zdjęciach 32 b-e ukazano przełom kompozytów żywicy epoksydowej zmodyfikowanej odpowiednio 0,5%, 1%, 2% i 3%. MMT. Struktura nanokompozytów różni się znacznie od struktury żywicy. Matryca epoksydowa modyfikowana najmniejszą ilością tj. 0,5% MMT charakteryzuje się ledwo zauważalną chropowatością. Obszary chropowate

poprzedzielane są fazą ciągłą falistej i szklistej żywicy epoksydowej. Dodatek 1% MMT skutkuje już wystąpieniem wyraźnie zauważalnych, ułożonych jednokierunkowo obszarów chropowatych. Są one ułożone równomiernie w całej objętości próbki. Wprowadzenie 2% MMT zakłóca jednokierunkowość ułożenia obszarów chropowatych, choć domeny te wydają się być ułożone w próbce także równomiernie.

Modyfikacja matrycy 3% MMT prowadzi do analogicznego jak w przypadku kompozytu z 0,5% MMT nierównomiernego rozłożenia obszarów chropowatych z dość dużymi przedzieleniami tych domen przez szklistą i falistą strukturę żywicy epoksydowej.

Na podstawie zdjęć SEM można przypuszczać, że zasadnym jest wprowadzenie do żywicy epoksydowej Nanomeru i.28E w ilości 1% warunkującej wzmocnienie nanokompozytu binarnego.

Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie najlepszego trybu postępowania przy otrzymywaniu kompozytów modyfikowanych montmorylonitem Nanomer I.28E. Nie stwierdzono, aby wcześniejsze zdyspergowanie modyfikatora w acetonie spowodowało rozchylenie płytek napełniacza. Ponadto resztki rozpuszczalnika, które pozostawały w mieszance, powodowały spadek właściwości mechanicznych. Konieczne zatem było usuwanie resztek rozpuszczalnika przy pomocy próżni. Te dodatkowe operacje połączone z brakiem wyraźnych różnic między kompozycjami w których MMT wprowadzany był w postaci dyspersji lub in situ spowodowały, że za optymalną postacią w jakiej powinno się wprowadzać Nanomer I.28E jest in situ. Pozwala to na łatwiejsze i bardziej ekonomiczne otrzymanie kompozytu przy porównywalnych właściwościach.

Następnie określono najlepszy czas potrzebny na wystarczające zdyspergowanie modyfikatora w matrycy epoksydowej. Jako optymalny określono czas 75 - 90 min. Powyżej tego czasu odnotowano spadek właściwości mechanicznych za który odpowiedzialne może być tworzenie aglomeratów przez montmorylonit. Najlepszą ilością modyfikatora okazał się 1%.

Znalazło to swoje potwierdzenie również we właściwościach termicznych. Dodatek 1% lub 2% Nanomeru I.28E wyraźnie poprawia stabilność termiczną kompozytu w porównaniu z czystą żywicą epoksydową. Temperatura początku rozkładu rośnie ze 192°C do 330°C dla tych kompozycji. Przesunięciu w stronę wyższych temperatur odnotowano także podczas analizy DSC.

O pozytywnym wpływie takiej ilości modyfikatora świadczy również analiza struktury otrzymanych kompozytów. Widma FTIR kompozytów binarnych wskazują na występowanie oddziaływań między matrycą polimeru, a cząstkami modyfikatora. Najprawdopodobniej są to

wiązania wodorowe. Największe oddziaływania objawiające się spłaszczeniem piku odpowiadającemu obecnością grup O-H odnotowano dla kompozycji zawierającymi do 1% i 2% MMT. Również, analiza zdjęć SEM wskazuje, że w przypadku próbek o tej zawartości modyfikatora mamy do czynienia z najlepszym rozproszeniem cząsteczek w matrycy kompozytu.

7.1.3. Kompozyty binarne modyfikowane Cloisite Na⁺

Uprzednio (p. 7.1.2) przeprowadzono badania kompozytów wytworzonych z żywicy epoksydowej (Epidian 52) i powierzchniowo modyfikowanego montmorylonitu (Nanomer I.28E). Stwierdzono, że najlepszą formą wprowadzenia nanonapełniacza do żywicy jest postać *in situ*. Za najlepszy przebieg procesu mieszania uznano natomiast dwuetapowy proces 10 minut mieszania przy użyciu mieszadła mechanicznego i 75 min mieszania za pomocą mieszadła ultradźwiękowego. Stwierdzono także, że 3% wprowadzonego montmorylonitu jest zbyt dużą ilością i wprowadzenie tak dużej ilości MMT nie wpływa pozytywnie na właściwości wytrzymałościowe nanokompozytów.

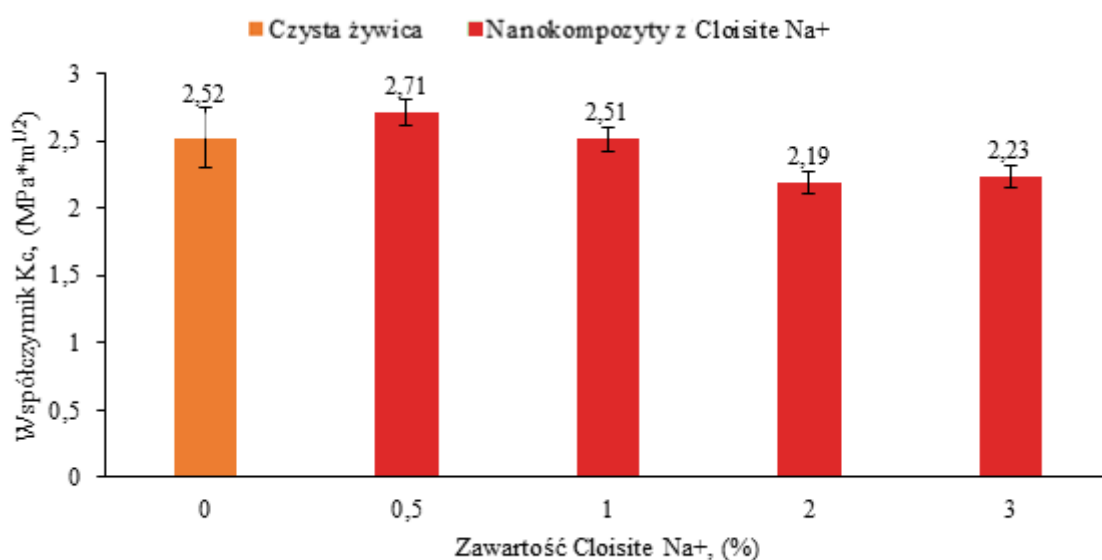
Brak znaczącej poprawy badanych właściwości może wynikać ze słabych oddziaływań pomiędzy żywicą i modyfikowanym montmorylonitem lub większymi siłami oddziaływania cząstek MMT między sobą niż siłami jakie potencjalnie mogą się wytworzyć pomiędzy matrycą i nanonapełniaczem. Stąd jako następny krok zaplanowano zastosowanie montmorylonitu naturalnego, który nie był poddawany modyfikacjom i nie zawierał w przeciwieństwie do wcześniej używanego Nanomeru I.28E, żadnych modyfikujących jego powierzchnię grup funkcyjnych. Do tego celu wytypowano Cloisite Na⁺ jako modyfikator niemodyfikowany.

Cloisite Na⁺ to naturalnie występująca nanoglinka montmorylonitowa o wzorze cząsteczkowym $[\text{Na}_{0.75}(\text{Al}_{3.25}\text{Mg}_{0.75}) (\text{Si}_8 \text{O}_{20}) (\text{OH})_4]$. Zgodnie z wnioskami wysnutymi podczas przeprowadzania prób z Nanomer I.28E postanowiono dodawać go do żywicy Epidian 52 w formie suchej. Przyjęto również wytypowany w punkcie 7.1.2.3 sposób homogenizacji napełniacza z żywicą (tj. 10 min mieszadło mechaniczne i 75 min mieszadło ultradźwiękowe). Żywicę zmodyfikowano następującymi ilościami nanonapełniacza: 0,5%, 1%, 2%, 3%.

- **Odporność na propagację pęknięcia**

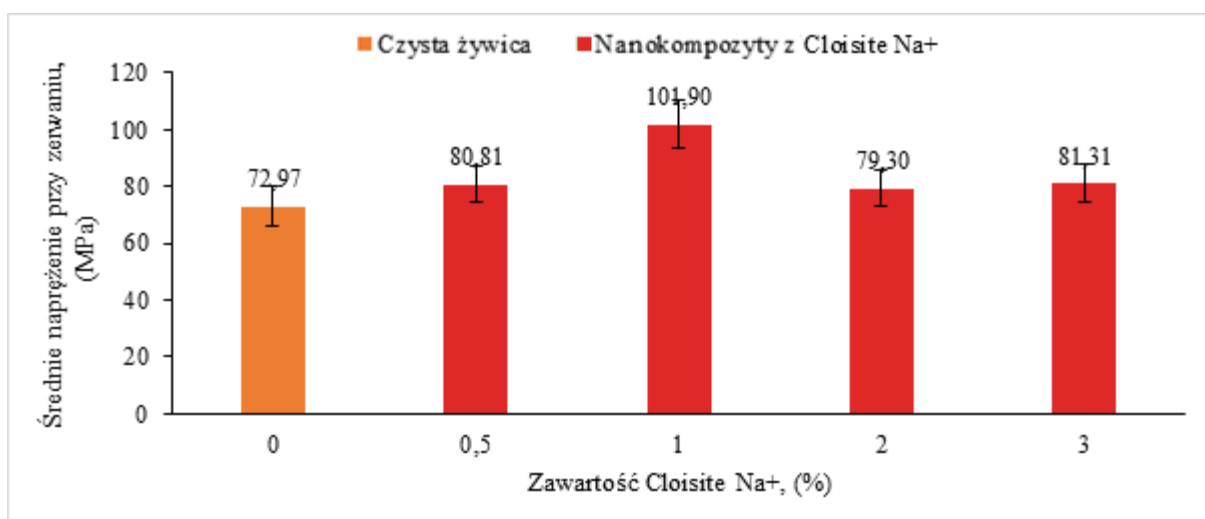
Rysunek 33 przedstawia wartości współczynnika K_C dla nanokompozytów żywicy Epidian 52 zawierających różne ilości montmorylonitu Cloisite Na⁺. Dodatek minimalnej (0,5%) ilości modyfikatora powoduje niewielki wzrost współczynnika K_C (o około 10%) w porównaniu do czystej żywicy. Wraz ze wzrostem ilości nanonapełniacza badana właściwość

ulega pogorszeniu. Poprawę badanego parametru w stosunku do czystej żywicy odnotowano jedynie dla próbki zawierającej najmniejszą ilość tj. 0,5% modyfikatora. Poprawa jest niewielka, rzędu kilku procent. Dla kompozycji zawierającej 1% MMT współczynnik K_C jest na poziomie czystej żywicy. Próbkę zawierającą 2% i 3% MMT charakteryzują się już niekorzystnie niższym współczynnikiem w porównaniu do próbki zerowej.



Rysunek 33. Współczynnik K_C próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych Cloisite Na+

- **Wytrzymałość na trójpunktowe zginanie**

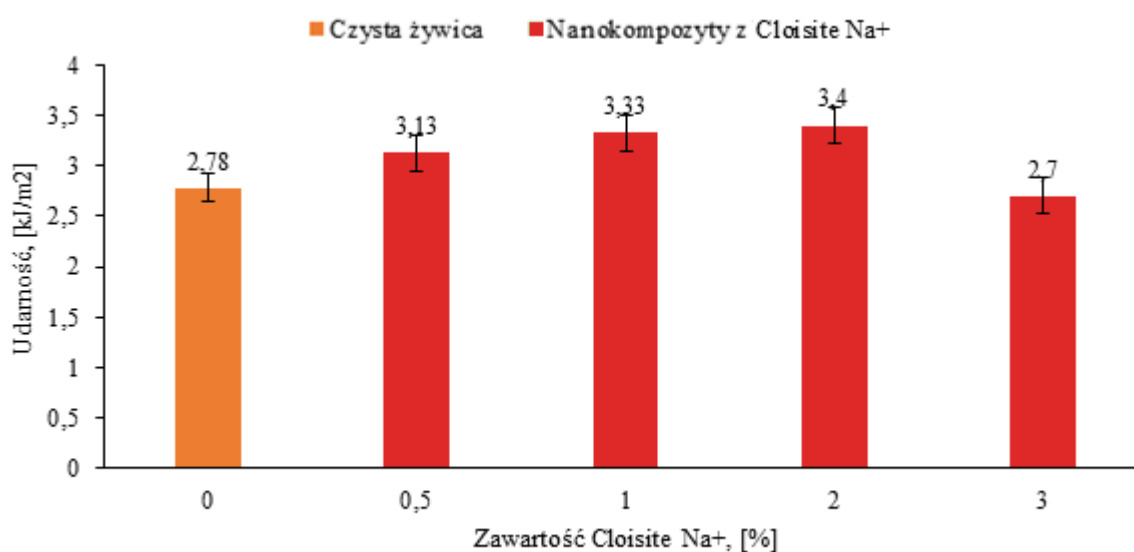


Rysunek 34. Średnie naprężenie przy zerwaniu próbek żywicy epoksydowej modyfikowanych Cloisitem Na⁺

Powyższy rysunek przedstawia wpływ dodatku nanonapełniacza Cloisite Na⁺ na naprężenie jakie jest w stanie wytrzymać kompozyt tuż przed zniszczeniem podczas trójpunktowego zginania. Wraz ze wzrostem do 1% ilości dodanego montmorylonitu zwiększa się maksymalne naprężenie przy zerwaniu badanego kompozytu. Maksimum badanej właściwości osiągane jest więc przez próbkę modyfikowaną 1% tego nanonapełniacza. Dalsze zwiększanie (>1%) ilości modyfikatora skutkuje spadkiem naprężenia do wartości zbliżonej do tej jaką osiąga próbka 0,5% Cloisite Na⁺. Próbka modyfikowana 1% nanonapełniacza charakteryzuje się o 40% wyższym maksymalnym naprężeniem w porównaniu do czystej żywicy Epidian 52. W przypadku pozostałych kompozycji również nastąpiła poprawa właściwości, lecz nie tak znacząca (średnio 10% w stosunku do próbki zerowej).

- **Udarność Charpy'ego**

Na rysunku 35 zaprezentowano udarność nanokompozytów binarnych różniących się zawartością Cloisite Na⁺. Udarność kompozytów zawierających nie więcej niż 2% MMT rośnie wraz ze wzrostem ilości napełniacza, osiągając maksimum dla kompozycji zawierającej 2% montmorylonitu. Dodanie 3% modyfikatora powoduje spadek udarności do poziomu czystej żywicy. Próbki zawierające 1% i 2% modyfikatora charakteryzują się najwyższą udarnością, której poziom jest zbliżony dla obu wspomnianych próbek. Wzrost badanego parametru dla tych najlepszych w/w kompozycji wynosi średnio 21%.

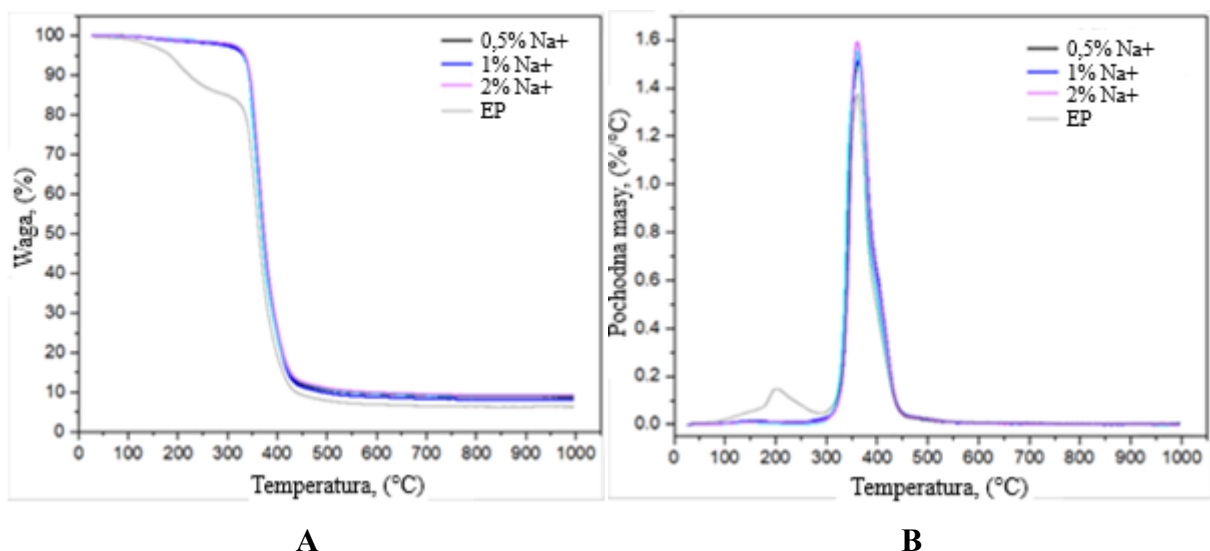


Rysunek 35. Udarność Charpy'ego próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych Cloisite Na+

Biorąc pod uwagę wszystkie trzy badane parametry (wykresy 33-35) jako najkorzystniejszą ilość modyfikatora uznano 1% Cloisite Na+. Ta ilość Cloisite Na+ w połączeniu z innymi modyfikatorami zostanie użyta do tworzenia próbek hybrydowych. Porównując dotychczas uzyskane wyniki można stwierdzić, że kompozyty modyfikowane nanonapełniaczem Cloisite Na+ charakteryzują się lepszą udarnością oraz wytrzymałością podczas trójpunktowego zginania (p. 7.1.3) niż te zawierające Nanomer I.28E (p. 7.1.2). Podczas gdy najlepsza próbka modyfikowana Nanomerem I.28E (zawierająca 1% modyfikatora) charakteryzuje się udarnością na poziomie $3,15 \text{ kJ/m}^2$ oraz maksymalnym naprężeniem o wartości $89,62 \text{ N}$, to jej odpowiednik modyfikowany Cloisite Na+ posiada udarność rzędu $3,33 \text{ kJ/m}^2$ i maksymalne naprężenie $101,9 \text{ N}$. W przypadku trzeciej z badanych właściwości - odporności na propagację pęknięcia możemy stwierdzić, że obecność Nanomeru I.28E w lepszy sposób wpływa na matrycę kompozytu. Dla najlepszej próbki zawierającej Nanomer I.28E współczynnik K_C wynosi $2,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, a najlepsza próbka modyfikowana Cloisite Na+ charakteryzuje się współczynnikiem $2,72 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Porównując właściwości kompozytów modyfikowanych Cloisite Na+ do tych modyfikowanych Nanomer I.28E można stwierdzić, że Cloisite Na+ jest odpowiedniejszym modyfikatorem żywicy Epidian 52. Jednakże określenie właściwości termicznych tych nanokompozytów pozwoli ugruntować ostateczny wniosek dotyczący wytypowania nanonapełniacza.

- **Termograwimetria**

Rysunek 36 przedstawia termogramy kompozytów polimerowych modyfikowanych różnymi ilościami montmorylonitu Cloisite Na+. Na rysunku zestawiono dwie krzywe termograwimetryczne: krzywą TG ubytku masy próbki na skutek jej ogrzewania i pochodną dTG obrazującą intensywność i temperaturowy zakres przemian zachodzących w próbce na skutek dostarczania ciepła.



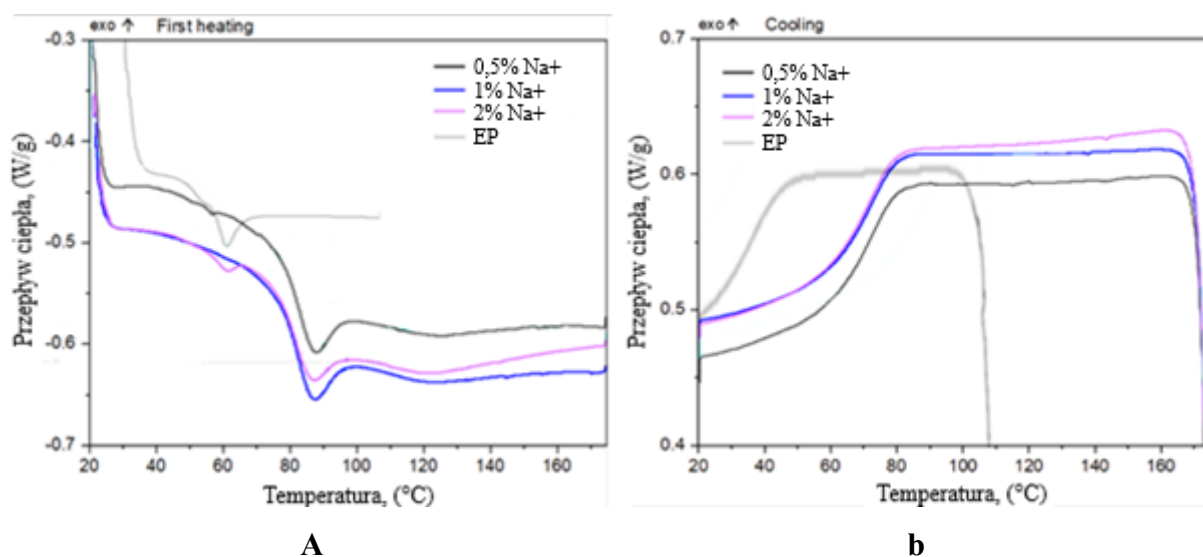
Rysunek 36. Termogramy TGA (a) and dTG (b) kompozytów epoksydowych modyfikowanych Cloisite Na+

Można zauważyć, że dodatek modyfikatora powoduje zmianę przebiegu procesu degradacji materiału. Ponadto zmiany te są niezależne od ilości dodanego modyfikatora, a zależne są tylko od obecności MMT w kompozycie. Proces staje się jednoetapowy, a temperatura, w której następuje 5% ubytek masy próbki znacząco wzrasta. Wartość tej temperatury dla wszystkich badanych kompozytów wynosi 334°C i jest o 70% wyższa niż w przypadku czystej żywicy Epidian 52. Niewielkiemu wzrostowi ulega także temperatura, w której następuje najszybszy ubytek masy z 358°C (Epidian 52) do 370°C. Temperatura, w której kończy się proces destrukcji i krzywa ulega wypłaszczeniu nie zmienia się znacznie. Charakterystyczne temperatury zestawiono w tabeli poniżej.

Tabela 9. Temperatury odczytane z termogramów kompozytów epoksydowych modyfikowanych różnymi ilościami Cloisite Na+

Zawartość Cloisite Na+ (%)	Temperatura ubytku 5% masy próbki (°C)	Temperatura najszybszego ubytku masy (°C)	Temperatura początku końca degradacji (°C)
0	192	358	430
0,5	334	370	429
1	334	370	429
2	334	370	432

- Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

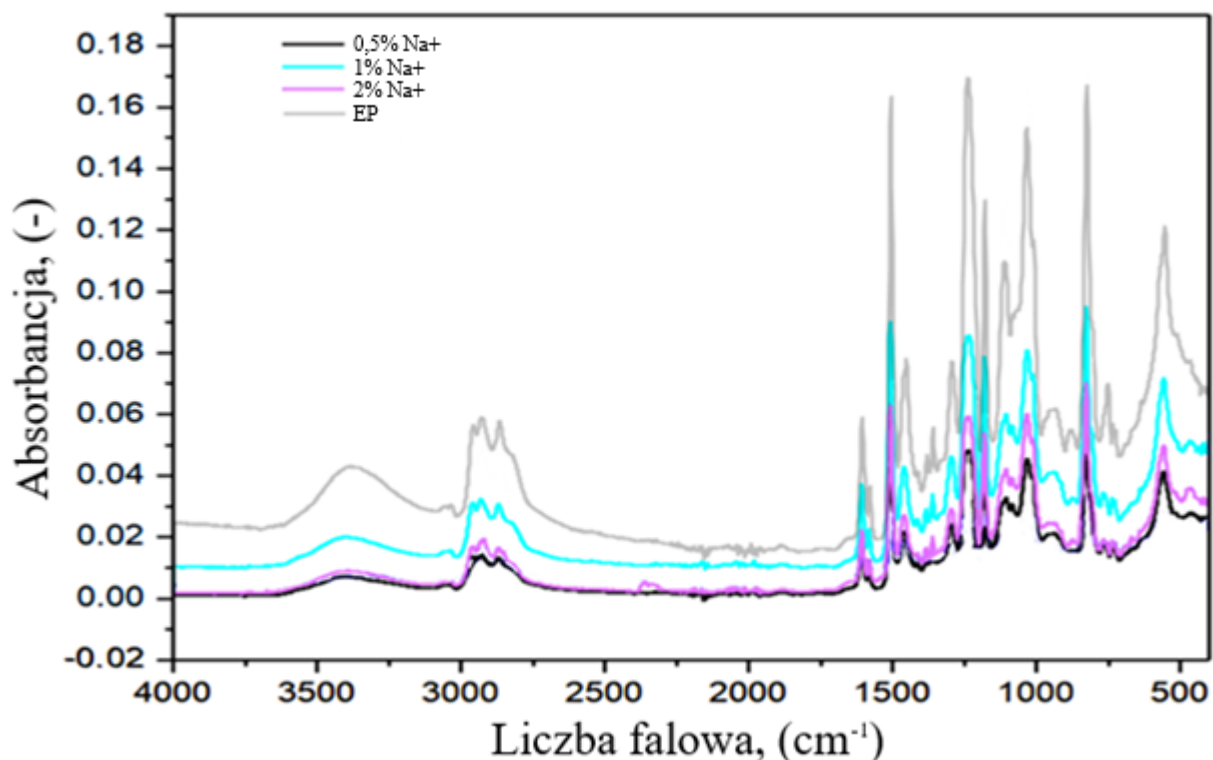


Rysunek 37. Termogramy DSC kompozytów epoksydowych modyfikowanych Nanomer I.28E

Na rysunku 37 przedstawiono wyniki analizy przedstawiające przemiany fazowe kompozytów modyfikowanych różnymi ilościami Cloisite Na⁺ podczas ogrzewania i ochładzania próbek. Również w przypadku tej analizy widzimy, że zmiana właściwości jest zależna od obecności modyfikatora w strukturze kompozytu, a nie od jego ilości. Temperatura zeszklenia wzrosła w porównaniu z czystą żywicą. Temperatura zeszklenia tych kompozytów wynosi 80°C. Ponadto w przypadku termogramu kompozytu zawierającego 2% MMT możemy zaobserwować wystąpienie endotermicznego piku w temperaturze ok. 60°C. Dla wszystkich krzywych widoczny jest jeszcze niewielki, płaski pik w okolicach temperatury 120°C. Kompozyt modyfikowany 3% nanonapełniacza charakteryzuje się taką samą temperaturą zeszklenia. W przypadku termogramów otrzymanych podczas studzenia próbki widzimy przesunięcie krzywej dla wszystkich kompozytów modyfikowanych Cloisite Na⁺ w kierunku wyższych temperatur. Ponadto możemy zauważyć wydłużenie plateau o jakieś 30°C w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą Epidian 52. Tu też widzimy, że ilość dodanego MMT ma ograniczony wpływ na właściwości.

Możemy więc stwierdzić, że niezależnie od ilości dodanego Cloisite Na⁺ następuje poprawa badanych właściwości termicznych. Dodatek modyfikatora skutkuje wzrostem stabilności termicznej materiału oraz zachowaniem optymalnych właściwości użytkowych w wyższych temperaturach.

• Fourierowska spektroskopia w podczerwieni



Rysunek 38. Widma FTIR kompozytów epoksydowych modyfikowanych Cloisite Na⁺

Powyższy wykres prezentuje zestawienie widm w podczerwieni czystej żywicy epoksydowej oraz jej kompozytów z różnymi ilościami Cloisite Na⁺. Na spektrogramach zidentyfikowano wszystkie charakterystyczne dla żywicy epoksydowej piki. Można zauważyć, że większość z zanotowanych na widmach FTIR sygnałów ma taką samą intensywność zarówno na widmie czystej żywicy epoksydowej jak i na widmach jej nanokompozytów i występują w tym samym zakresie częstości grupowych.

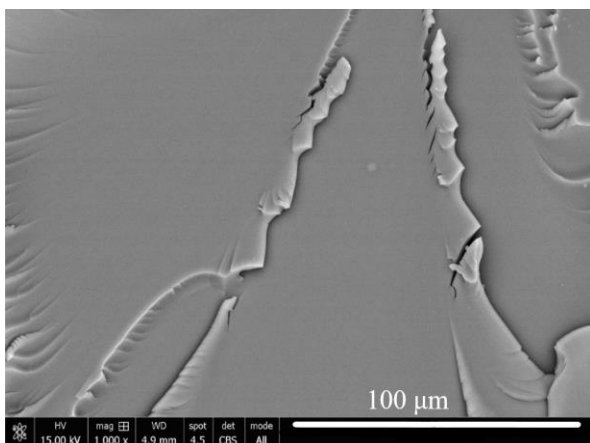
Bez względu na skład próbek (czysta żywica lub jej nanokompozyt) zidentyfikowano występujące w tym samym zakresie liczb falowych, o tej samej intensywności piki przypisywane: asymetryczne rozciągające drgania C-H grup CH₃ (2967 cm⁻¹); asymetryczne rozciągające drgania C-H grup CH₂ (2947 cm⁻¹); symetryczne rozciągające drgania C-H grup CH₂ i CH₃ (2880 cm⁻¹); rozciągające drgania C-C, C-N (2880 cm⁻¹); (1606, 1582, 1496 i 1455 cm⁻¹); asymetryczne drgania zginające C-H w CH₂ (1300 cm⁻¹); alifatyczne drgania rozciągające C-O (1250 cm⁻¹ i 1195 cm⁻¹) oraz charakterystyczne drgania grup epoksydowych przy 915 cm⁻¹.

Jak można zauważyć pik występujący przy liczbie falowej 3300 cm⁻¹ oraz zbiór pików w okolicach liczby falowej 3000 cm⁻¹ charakteryzują się zmniejszoną intensywnością dla kompozytów żywicy epoksydowej modyfikowanej MMT. Intensywność tych pików w czystej

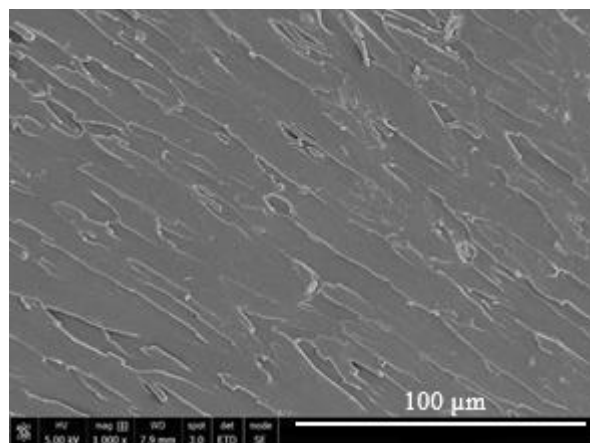
żywicy jest duża. Dodatek Cloisite Na⁺ w ilości 1% powoduje niewielkie spłaszczenie tych pików co może świadczyć o występowaniu interakcji między modyfikatorem a matrycą epoksydową. Jednakże wprowadzenie w skład żywicy 0,5% lub 2% MMT skutkuje wyraźnym zmniejszeniem powierzchni pików świadczącym o interakcji grup O-H z taką ilością MMT. Na tej podstawie przypuszcza się, że dodatek do matrycy Epidian 52 takich ilości nanomodifikatora jest zasadny ze względu na interakcje zachodzące pomiędzy składnikami tych nanokompozytów binarnych.

- **Mikroskopia elektronowa**

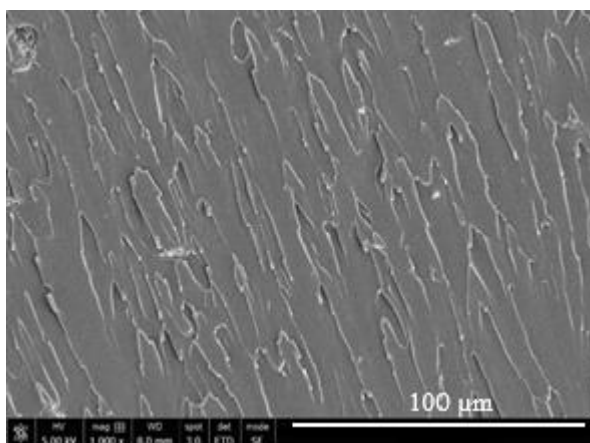
Rysunek numer 39 przedstawia mikrofotografie kompozytów epoksydowych modyfikowanych różnymi ilościami Cloisite Na⁺. Czysta żywica Epidian 52 charakteryzuje się lekko falistą i szklistą co wskazuje na występowanie regularnej i elastycznej drogi propagacji pęknięć, a obszary kruchego pęknięcia są niemal niewidoczne. Struktura nanokompozytów różni się w sposób znaczący od niemodyfikowanej żywicy.



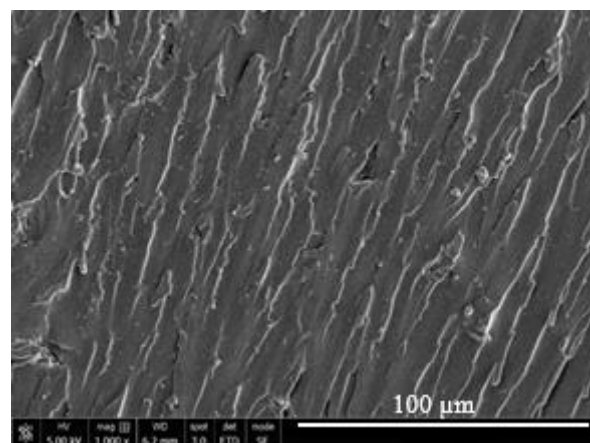
a) Czysta żywica Epidian 52



b) 0,5% Cloisite Na⁺



c) 1% Cloisite Na⁺



d) 2% Cloisite Na⁺

Rysunek 39. Zdjęcia SEM żywicy epoksydowej i jej kompozytów modyfikowanych Cloisite Na+

Powierzchnia pękania kompozytów jest szorstka i można zauważyć charakterystyczne dla MMT szorstkie obszary właściwe dla tego modyfikatora o płytkowej budowie. Szorstkie obszary poprzedzielane są gładkimi pasami żywicy epoksydowej. Ilość szorstkich, równolegle ułożonych obszarów jest tym większa im więcej wprowadzono do matrycy MMT. Ponadto tym bardziej uwypuklone są te obszary. Na uwagę zasługuje fakt, że w przypadku każdej nanokompozycji mamy równomiernie rozłożone chropowate płytki MMT w całej objętości próbek i równomierność ta nie zależy od ilości wprowadzonego do kompozycji Cloisite Na+.

Analiza właściwości mechanicznych otrzymanych kompozytów wykazała, że kompozytem posiadającym najlepsze właściwości jest ten modyfikowany 1% Cloisite Na+. Czynnikiem decydującym przy niniejszym wyborze okazało się najwyższe naprężenie konieczne do zniszczenia próbki podczas trójpunktowego zginania. W przypadku pozostałych właściwości różnice między poszczególnymi kompozycjami są niewielkie.

W przypadku analizy właściwości termicznych wykazano pozytywny wpływ Cloisite Na+. Ilość dodanego modyfikatora ma niewielki wpływ na termoodporność próbek oraz zakres temperaturowy ich stosowania. Wystarczy najmniejszy 0,5% dodatek Cloisite Na+, aby uzyskać poprawę właściwości. Wnioski powyższe mają również swoje potwierdzenie w analizie struktury badanych materiałów. Zarówno widma FTIR jak i zdjęcia z mikroskopu elektronowego wskazują poprawność wysnutych konkluzji.

7.1.4. Kompozyty modyfikowane CNT

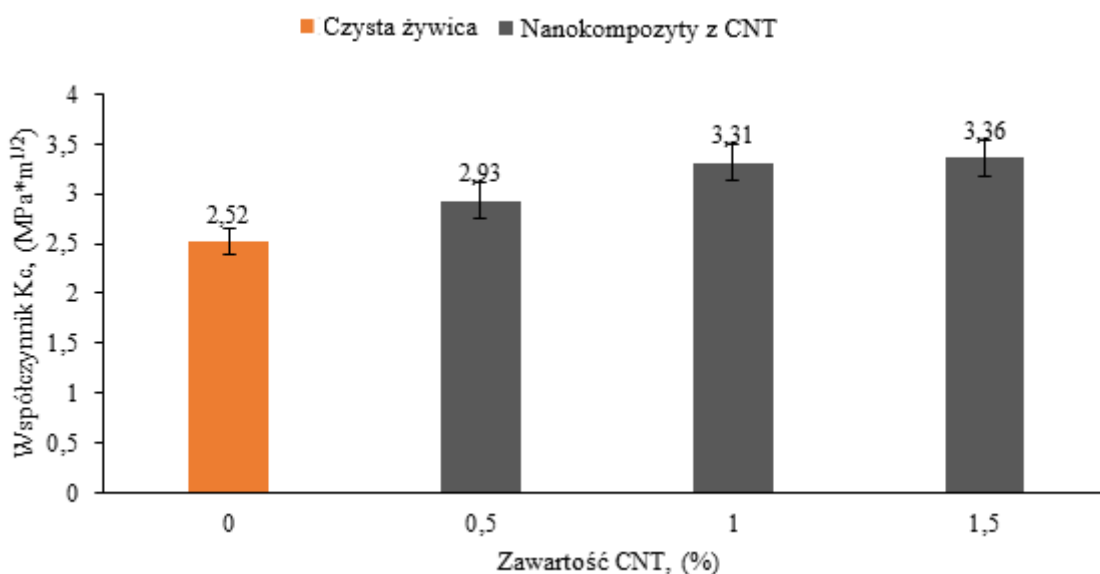
Poprzednio użyte modyfikatory charakteryzowały się budową liniową lub dwuwymiarową strukturą. Następnym krokiem było sprawdzenie modyfikatora o strukturze trójwymiarowej. Z racji na wielokrotnie potwierdzony pozytywny wpływ na właściwości mechaniczne (przykłady zaprezentowano w przeglądzie literaturowym) wybrano nanorurki węglowe.

Nanorurki węglowe dodano do żywicy epoksydowej w formie sypkiej, bez wcześniejszego dyspergowania ich w obojętnym rozpuszczalniku. Na podstawie analizy prowadzonych dotychczas badań zdecydowano się na taki sposób przygotowania nanokompozytu. W celu zdyspergowania ich w żywicy Epidian 52 najpierw homogenizowano całość przy pomocy mieszadła mechanicznego przez 10 min. Następnie zastosowano mieszanie

mieszadłem ultradźwiękowym przez 8 godzin (cykl 1, amplituda 100%) Warunki homogenizacji przyjęto zgodnie z danymi literaturowymi [327].

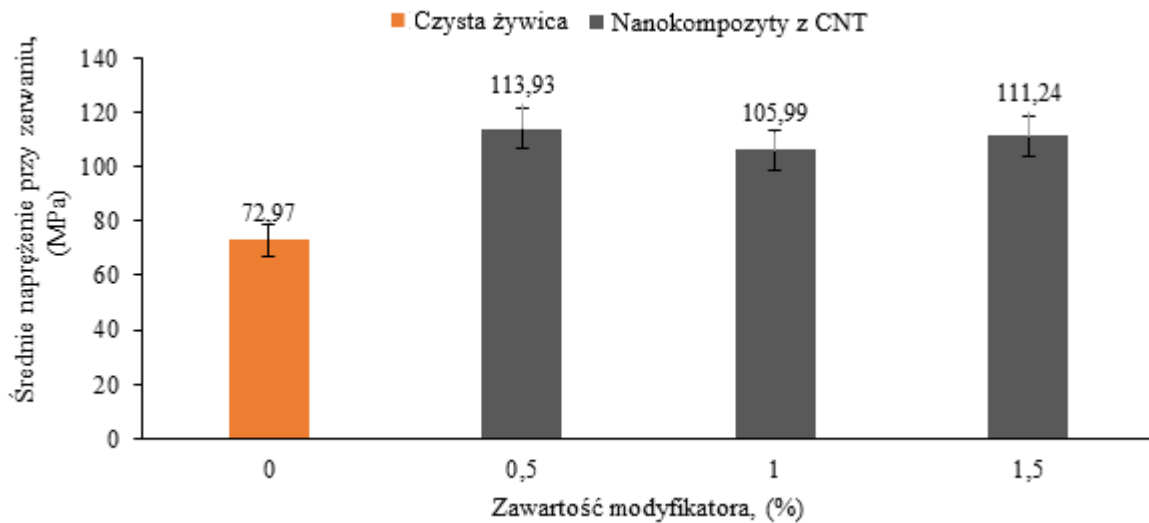
- **Odporność na propagację pęknięcia**

Rysunek 40 przedstawia wpływ zawartości nanowłókien węglowych w kompozycie na współczynnik K_C . Jak można zauważyć dodatek nanorurek pozytywnie wpływa na ten parametr skutkując większymi wartościami współczynnika K_C nanokompozytów w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej. Wraz ze wzrostem ilości dodanego modyfikatora rośnie współczynnik K_C . Warto też zwrócić uwagę, że po przekroczeniu zawartości 1% CNT dalsze zwiększanie jego ilości nie powoduje znaczącej poprawy właściwości i można przyjąć, że wartości K_C kompozytów zawierających 1% i 1,5% są porównywalne. Przyjęto zatem, że optymalną ilością modyfikatora jest 1% lub 1,5% CNT. W porównaniu z czystą żywicą Epidian 52 wzrost współczynnika K_C wyniósł 30%.



Rysunek 40. Współczynnik K_C próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych CNT

- **Wytrzymałość na trójpunktowe zginanie**

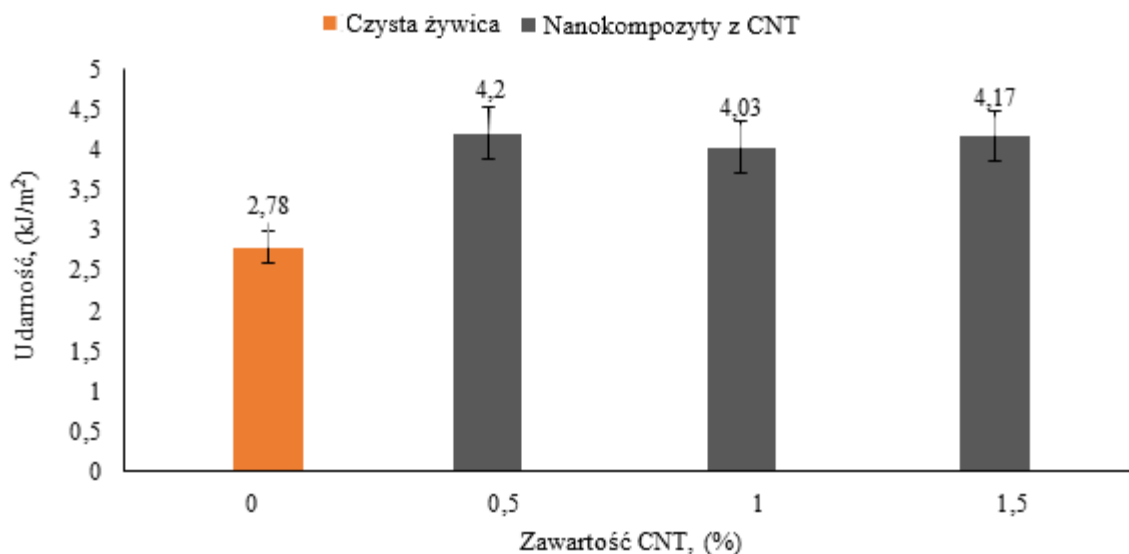


Rysunek 41. Średnie naprężenie przy zerwaniu próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych CNT

Powyższy rysunek prezentuje wartości średniego naprężenia przy zerwaniu różniących się zawartością modyfikatora węglowego w kompozytach żywicy epoksydowej. Dodatek nanorurek powoduje znaczną poprawę badanego parametru w stosunku do czystej żywicy epoksydowej. Wzrost badanej właściwości wynika z samej obecności modyfikatora w matrycy kompozytu, a nie od ilości w jakiej go dodano. Nie zauważono zatem wpływu ilości dodanego modyfikatora w nanokompozytach na średnie naprężenie przy zerwaniu. Niezależnie od dodanej ilości modyfikatora kompozyty osiągają zbliżone wartości średniego naprężenia. Dla próbki modyfikowanej 0,5% CNT odnotowano wzrost o 56% w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej. Dla próbek zawierających 1% i 1,5% nanorurek wzrost wartości wyniósł odpowiednio 45% i 52% i są to zatem wartości porównywalne.

- **Udarność Charpy’ego**

Rysunek 42 przedstawia udarność kompozytów żywicy Epidian 52 modyfikowanej różnymi ilościami CNT. Jak można zauważyć wszystkie badane próbki charakteryzują się udarnością dużo lepszą w porównaniu z próbką odniesienia. Podobnie jak przy trójpunktowym zginaniu wartość badanej właściwości uległa poprawie i analogicznie do poprzedniej nie jest ona zależna od ilości wprowadzonego modyfikatora. Stwierdzono, że nawet najmniejsza ilość modyfikatora pozwala uzyskać polepszenie tej właściwości. Wzrost udarności dla próbek modyfikowanych 0,5%, 1% i 1,5% wynosi odpowiednio 50%, 45% i 50% i można przyjąć, że są one porównywalne.

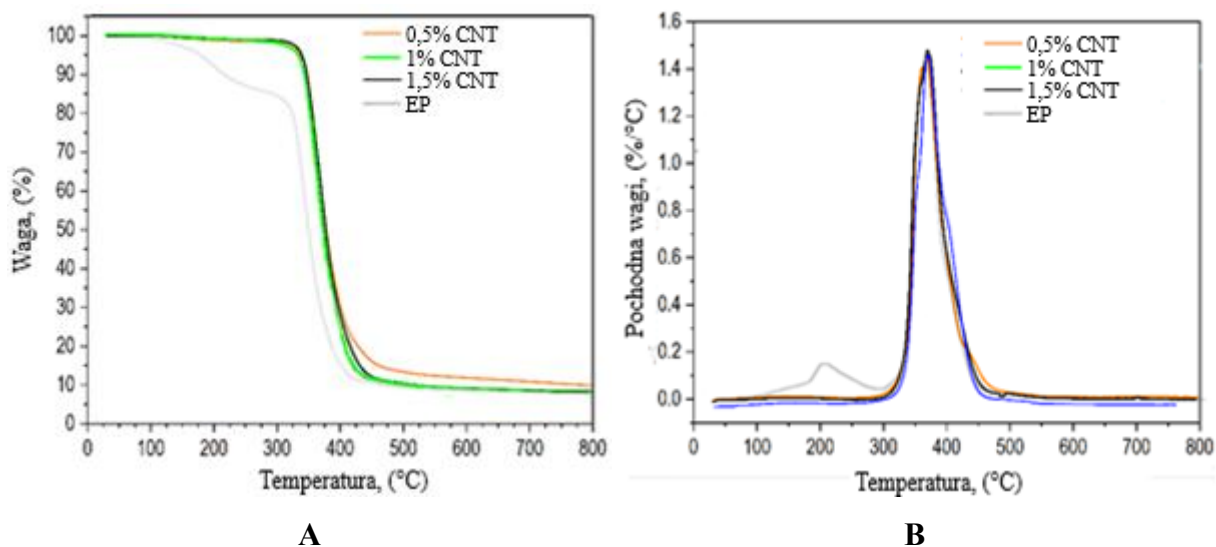


Rysunek 42. Udamność Charpy’ego próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych CNT

Wytypowanie ilości CNT zapewniającej najlepsze spośród badanych właściwości wiązało się zarówno z analizą aspektu samych właściwości jak i aspektu ekonomicznego. Biorąc pod uwagę niewielkie różnice w dwóch (udarność i naprężenie) spośród trzech badanych właściwości kompozytów zawierających 0,5%, 1% i 1,5% CNT jako najlepszą próbę wytypowano kompozycję zawierającą 1% CNT. Wybór ten spowodowany jest znacznie lepszym współczynnikiem K_C tej kompozycji w porównaniu z próbą zawierającą 0,5% modyfikatora. Kompozyt zawierający 1% charakteryzuje się porównywalnym K_C w stosunku do próbki z 1,5% CNT. Jednakże zastosowanie modyfikatora w większej ilości jest niekorzystne ekonomicznie z racji na brak dalszej poprawy właściwości w stosunku do wytypowanej próbki.

- **Termogravimetria**

Rysunek 43 przedstawia termogramy (krzywą TG rysunek 41a i dTG rysunek 41b) kompozytów modyfikowanych różnymi ilościami CNT w zestawieniu z termogramem niemodyfikowanej żywicy epoksydowej. Porównując termogramy czystej żywicy epoksydowej i analogiczne krzywe dla nanokompozytów widzimy inny charakter rozkładu termicznego.



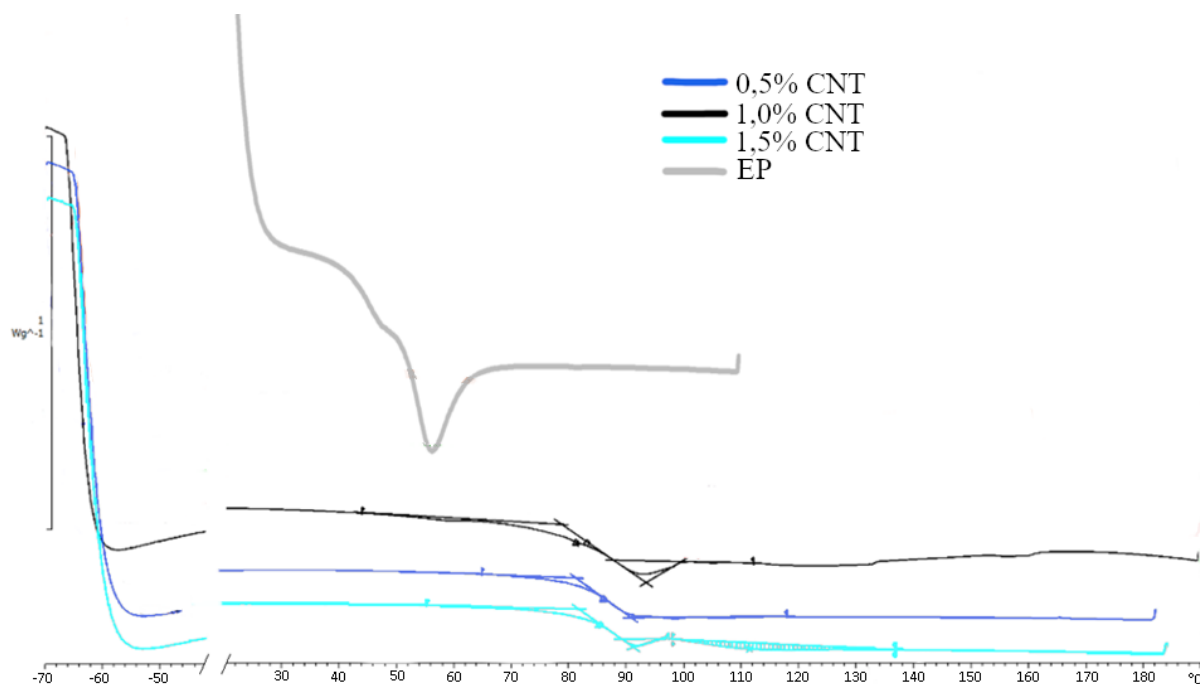
Rysunek 43. Termogramy TGA (a) and dTG (b) kompozytów epoksydowych modyfikowanych 1% CNT

Na termogramie matrycy epoksydowej mamy 2 etapy jej rozkładu termicznego. Taki przebieg rozkładu zauważamy zarówno na krzywej TG (2 schodki) jak i na krzywej dTG (dwa wyraźne piki w tym pierwszy o małej intensywności związany szybszym z ubytkiem masy w temperaturze 185°C). Ubytek masy w ilości 5% następuje w temperaturze 200°C, która staje się temperaturowym progiem odporności. Kolejny ubytek masy (15%) zachodzi już w temperaturze 210°C, po czym następuje gwałtowna degradacja żywicy w temperaturze 330°C. Możemy zauważyć, że dodatek modyfikatora sprawia, że proces degradacji staje się jednoetapowy i nie zależy to od ilości dodanego do żywicy modyfikatora. W porównaniu z czystą żywicą można zaobserwować wzrost stabilności termicznej wynikający z wyższej temperatury, w której następuje ubytek 5% masy badanej próbki. Dla kompozytu modyfikowanego 1% CNT temperatura ta wynosi 340°C. Jest to wartość większa o 77% względem wartości temperatury w przypadku czystej żywicy. Temperatura, w której następuje najszybszy ubytek masy jest o 20°C większa w stosunku do tej jaką charakteryzuje się czysta żywica. Tak samo w przypadku temperatury, w której następuje dolne spłaszczenie krzywej oznaczające koniec procesu degradacji. Ponadto możemy stwierdzić, że poprawa odporności materiału na wysoką temperaturę nie jest zależna od ilości dodanego modyfikatora, a od samej jego obecności w materiale.

- **Skaningowa kalorymetria różniczkowa (DSC)**

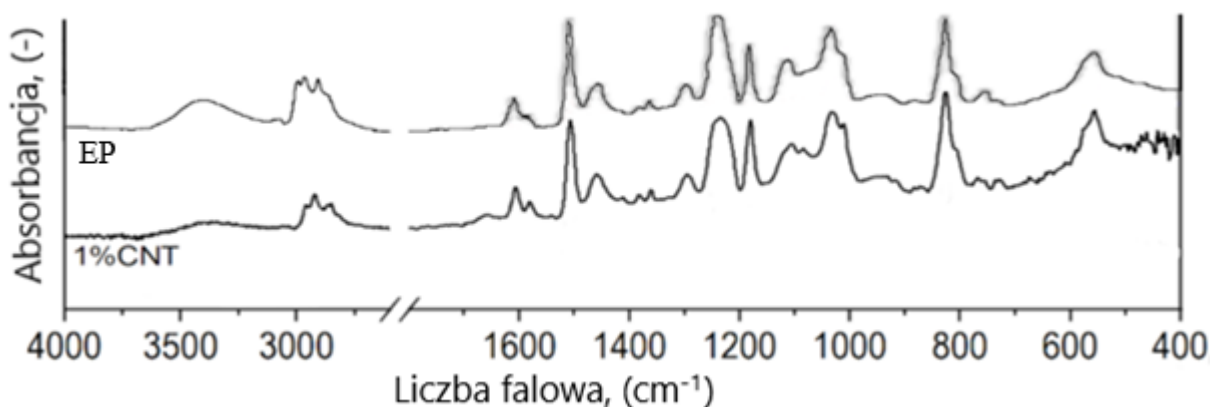
Na rysunku 44 przedstawiono termogramy przedstawiające przemiany fazowe kompozytów modyfikowanych 1% CNT oraz czystej żywicy Epidian 52 Cloisite Na⁺ podczas

ogrzewania próbek. Temperatura zeszklenia wzrosła w porównaniu w czystą żywicą. Temperatura zeszklenia dla kompozytu wynosi 82°C i jest wyższa o ok. 20°C od temperatury zeszklenia czystej żywicy.



Rysunek 44. Termogramy DSC kompozytów epoksydowych modyfikowanych CNT

- **Fourierowska spektroskopia w podczerwieni**



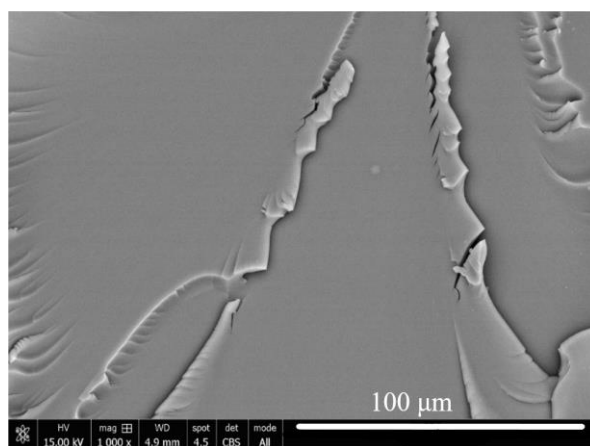
Rysunek 45. Widma FTIR kompozytów epoksydowych modyfikowanych CNT

Powyżej (rysunek 45) zestawiono widma w podczerwieni czystej żywicy oraz kompozytu modyfikowanego 1% CNT. Spektrogramy obu próbek wydają się niemal identyczne. Zidentyfikowane na widmach piki występują przy tych samych wartościach liczb falowych. Niemal wszystkie piki (oprócz piku przy 3300 cm⁻¹) są identyczne pod względem wielkości (wysokości i szerokości) potwierdzają tym samym budowę chemiczną wytworzonych kompozytów. Jediną różnicą w spektrogramach jest intensywność piku przy

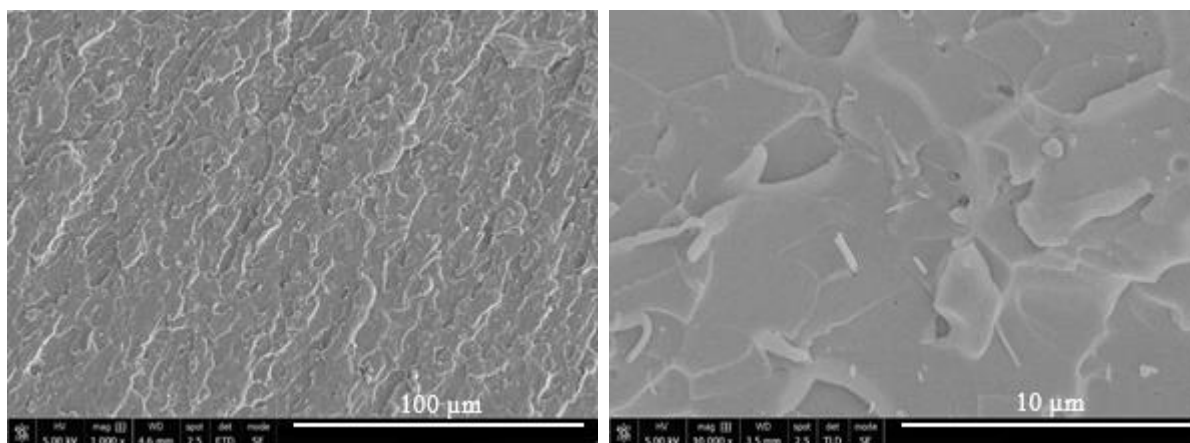
liczbie falowej 3300 cm^{-1} . Możemy zatem zauważyć zmniejszenie omawianego piksu, który jest przypisywany rozciągającym drganiom O-H. Oznacza to, że modyfikator tylko w niewielkim stopniu oddziałuje z siecią matrycy epoksydowej poprzez tę grupę. Na podstawie tego możemy założyć, że wzmocnienie jakiemu ulega żywica w tym kompozycie bazuje na mechanicznym oddziaływaniu matrycy i modyfikatora węglowego. Przypuszcza się, że ma to związek z ekranowaniem łańcuchów żywicy epoksydowej przez nanonapełniacz węglowy stanowiący szkielet wzmacniający w omawianym kompozycie.

- **Mikroskopia elektronowa**

Na rysunku 46c widzimy powierzchnię pęknięcia kompozytu epoksydowego modyfikowanego 1% CNT po etapie udarowego jego zniszczenia. W przeciwieństwie do gładkiej, falistej powierzchni pęknięcia Epidianu 52, sfotografowana powierzchnia nanokompozytu jest chropowata. Widoczne chropowate struktury mają wydłużony kształt i są ułożone w jednym kierunku (prawego skosu). Na zdjęciach nanokompozytów widzimy jednorodnie zdyspergowane cząsteczki modyfikatora zanurzone w żywicy epoksydowej. Większe przybliżenie (zdjęcie po prawej stronie) pozwala dostrzec ułożone w sposób równoległy rurkowate struktury.



a) Czysta żywica Epidian 52



b) 1% CNT

c) 1% CNT

Rysunek 46. Zdjęcia SEM żywicy epoksydowej i jej kompozytów modyfikowanych 1% CNT

Ze wszystkich użytych do tej pory modyfikatorów CNT mają najlepszy wpływ na badane właściwości mechaniczne kompozytu. W przypadku tego modyfikatora można zauważyć, że wpływ na właściwości jest w nieznacznym tylko stopniu zależny od ilości użytego modyfikatora. Próbkki modyfikowane wszystkimi ilościami nanorurek, charakteryzują się zbliżoną udarnościami i wartościami obciążenia przy trójpunktowym zginaniu. W przypadku propagacji pęknięcia współczynnik K_C wzrasta początkowo wraz ze wzrostem ilości dodanego modyfikatora aż do ilości 1%. Po przekroczeniu tej wartości współczynnik K_C stabilizuje się na podobnym poziomie jaki posiada próbka modyfikowana 1%. Modyfikator węglowy wydaje się najlepszym z przebadanych modyfikatorów ze względu na to, że powodują one poprawę współczynnika K_C , naprężenia przy zerwaniu i udarności kolejno o 30%, 50% i 50%. Nanorurki powodują też znaczny wzrost termoodporności wyrażonej poprzez temperaturę, w której następuje 5% ubytek masy próbki oraz przesunięcie temperatury zeszklenia w kierunku wyższych temperatur. Analiza FTIR wykazała, że modyfikator ten nie oddziałuje znacznie z matrycą polimerową. Można stwierdzić, że wprowadzone CNT mogą tworzyć szkielet wzmacniający matrycę epoksydową.

7.1.5. Podsumowanie badań nad kompozytami binarnymi

Przy komponowaniu kompozytów użyto do tej pory 4 rodzajów modyfikatorów. Można podzielić je według budowy przestrzennej na trzy typy:

- modyfikator liniowy (jednowymiarowy) - Desmocup 12;
- modyfikator dwuwymiarowy - Nanomer I.28E i Cloisite Na+;
- modyfikator trójwymiarowy - nanowłókna węglowe.

Użyty liniowy poliuretan Desmocap 12 został dodany w celu uelastycznienia kruchej żywicy epoksydowej. Grupy obecne w cząsteczce poliuretanu są zdolne do oddziaływania z cząsteczkami matrycy epoksydowej. Pozytywny wpływ poliuretanu na właściwości kompozytu jest widoczny przy dodaniu 3,5% - 7,5% tego modyfikatora. Ilość poliuretanu jest na tyle duża, że makrocząsteczki poliuretanu są w stanie oddziaływać z makrocząsteczkami żywicy epoksydowej, bez oddziaływania między sobą. Jednym ze skutków uelastycznienia matrycy kompozytu jest spadek maksymalnego naprężenia przy zerwaniu. Próbka będąc bardziej elastyczna potrzebuje przyłożenia mniejszej siły, aby nastąpiło jej odkształcenie. Dodatek takich ilości poliuretanu spowodował także wzrost współczynnika K_C . Zmodyfikowana żywica jest w stanie przyjąć więcej energii zanim pęknie, jakim jest nacięty karb, ulegnie rozrostowi i nastąpi zniszczenie próbki. Poprawę widać także w przypadku udarności. Poprawa ta może oznaczać, że energia dostarczana próbce podczas uderzenia lepiej rozchodzi się w objętości próbki. W związku z tym potrzebna jest większa ilość energii, aby doprowadzić do zniszczenia próbki. W przypadku właściwości termicznych możemy stwierdzić, że maksymalną ilością jaka może być dodana do kompozycji jest 10% PU. W przypadku kompozytów zawierających wytypowane ilości modyfikatora PU zaobserwowano pozytywne zmiany pod kątem stabilności termicznej.

W przypadku próbek zawierających większą ilość poliuretanu nie odnotowujemy poprawy współczynnika K_C oraz spadek udarności kompozytów. W przypadku użycia zbyt dużej ilości tego modyfikatora makrocząsteczki poliuretanu zaczynają oddziaływać wzajemnie między sobą. To z kolei prowadzi do zmniejszenia ilości grup potencjalnie mogących oddziaływać z grupami O-H żywicy epoksydowej, co z kolei skutkuje brakiem poprawy właściwości.

Drugim rodzajem kompozytów binarnych są próbki żywicy epoksydowej modyfikowane montmorylonitem. Do badań użyto dwóch rodzajów modyfikatora: naturalnie występującego montmorylonitu Cloisite Na⁺ oraz montmorylonitu, którego powierzchnia została zmodyfikowana tj. Nanomer I.28E. Obydwa modyfikatory mają pozytywny wpływ na właściwości otrzymanego kompozytu. W przypadku obydwu użytych montmorylonitów optymalną ilością okazało się 1% modyfikatora. Kompozyty zawierające Cloisite Na⁺ charakteryzują się wyższym maksymalnym naprężeniem przy zerwaniu oraz wyższą udarnością niż próbki zawierające Nanomer I.28E. Może to świadczyć o tym, że niemodyfikowany nanonapełniacz lepiej wzmacnia strukturę żywicy i jest bardziej kompatybilny z żywicą, a modyfikujące powierzchnię Nanomer I.28E grupy nie oddziałują w wystarczającym stopniu z żywicą epoksydową. Oba modyfikatory wpływają pozytywnie na

właściwości termiczne żywicy Epidian 52. Optymalna ilość Nanomeru I.28E zawiera się w zakresie 1-2%. W przypadku Cloisite Na⁺ zanotowana poprawa nie jest zależna od ilości dodanego MMT. Wszystkie kompozyty modyfikowane Cloisite Na⁺ wykazują zbliżone właściwości. Oba montmorylonity powodują znaczny wzrost termoodporności, a więc temperatury, w której następuje ubytek 5% masy próbki oraz przesunięcie temperatury zeszklenia w kierunku wyższych temperatur. Analiza FTIR potwierdziła, że oba modyfikatory oddziałują z matrycą polimerową. Mimo różnic w budowie cząsteczki MMT i faktu obecności lub braku grup funkcyjnych w cząsteczkach Nanomeru I.28E oddziaływania obu modyfikatorów były na zbliżonym poziomie.

Ostatnim rodzajem użytego modyfikatora żywicy epoksydowej były nanorurki węglowe. Ze wszystkich użytych modyfikatorów ten ma najlepszy wpływ na badane właściwości kompozytu. W przypadku tego modyfikatora można zauważyć, że wpływ na właściwości jest w nieznacznym tylko stopniu zależny od ilości użytego modyfikatora. Próbki modyfikowane skrajnymi ilościami nanorurek, czyli 0,5% i 1,5% charakteryzują się zbliżoną udarnością i wartościami obciążenia przy trójpunktowym zginaniu. W przypadku propagacji pęknięcia optimum, po którym nie następuje dalsza poprawa współczynnika jest 1% modyfikatora. Nanowłókna węglowe wydają się najlepszym z przebadanych modyfikatorów ze względu na to, że powodują one poprawę wszystkich badanych właściwości o ok. 50%. Nanorurki powodują znaczny wzrost termoodporności wyrażonej poprzez temperaturę, w której następuje 5% ubytek masy próbki oraz przesunięcie temperatury zeszklenia w kierunku wyższych temperatur. Analiza FTIR wykazała, że modyfikator ten nie oddziałuje znacznie z matrycą polimerową. Można stwierdzić, że poprawa właściwości wypływa jedynie ze wzmocnienia mechanicznego nanorurek, a wprowadzone CNT stanowią szkielet wzmacniający matrycę epoksydową.

Kolejnym etapem prac jaki należało przeprowadzić było wytworzenie nanokompozytów hybrydowych poprzez wprowadzenie do żywicy epoksydowej następujących par modyfikatorów:

- Desmocap 12 i Nanomer I.28E;
- Desmocap 12 i Cloisite Na⁺;
- Cloisite Na⁺ i Nanomer I.28E;
- CNT i Desmocap 12;
- CNT i Cloisite Na⁺;
- CNT i Nanomer I.28E.

Miało to na celu sprawdzenie czy uda się osiągnąć zjawisko synergii.

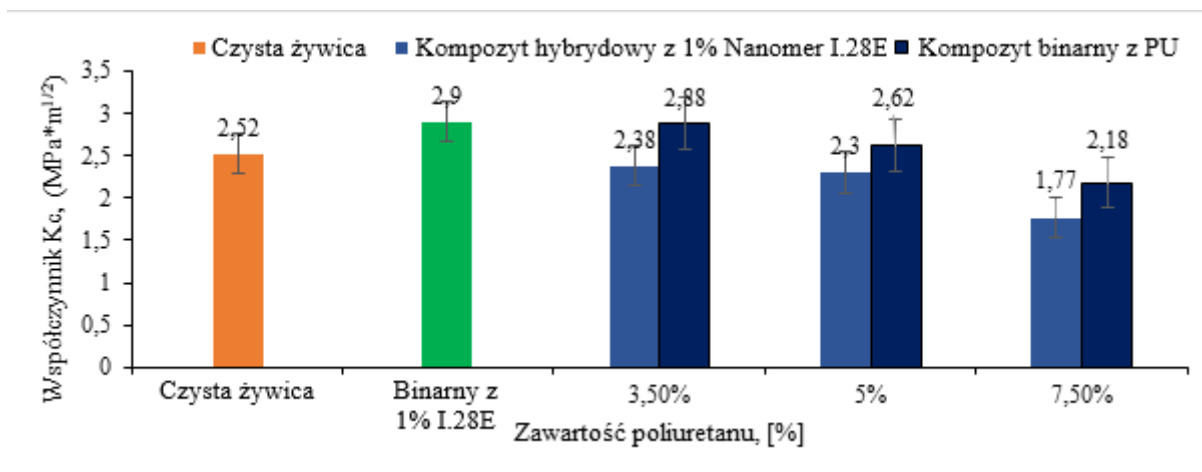
7.2. Kompozyty hybrydowe

7.2.1. Nanokompozyty modyfikowane 1% Nanomeru I.28E i różnymi ilościami poliuretanu

Kompozycje hybrydowe modyfikowane Nanomerem I.28E i Desmocapem 12 sporządzono z Epidian 52, zmiennych ilości poliuretanu oraz stałej tj. 1% ilości montmorylonitu. Jest to spowodowane tym, że kompozycja binarna (patrz p. 7.1.2) zawierająca 1% MMT miała najlepsze właściwości. W przypadku próbek modyfikowanych PU (patrz p. 7.1.1) trudno było wytypować najlepszą próbkę, z racji czego postanowiono sprawdzić wpływ różnych ilości PU w tak sporządzonych hybrydach. Podczas przygotowania próbek oba modyfikatory dodawano jednocześnie. MMT dodawany był w formie sypkiej, a szczegóły metodyki przygotowania były zgodne z punktem 6.3.2.

- **Odporność na propagację pęknięcia**

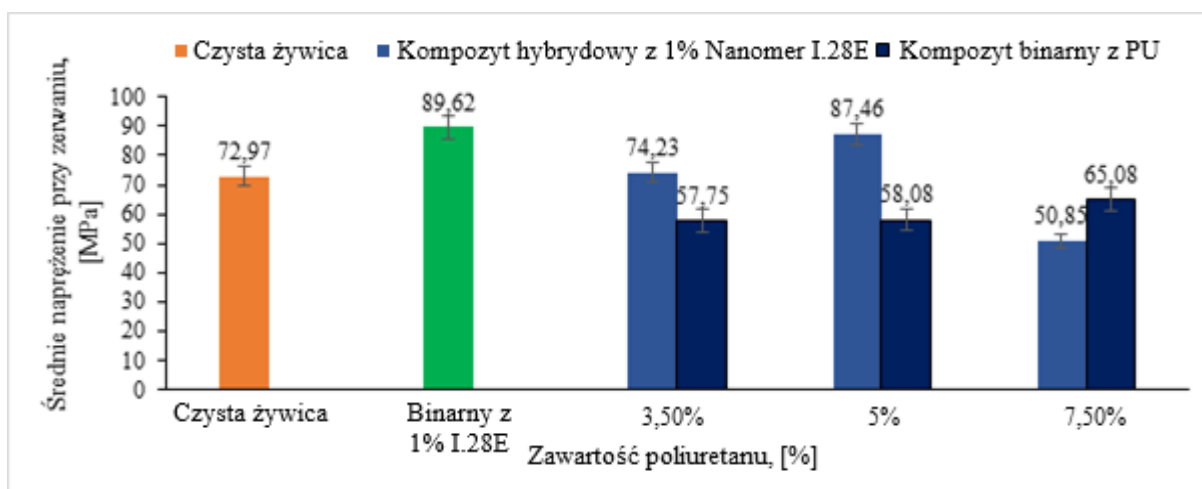
Na rysunku 47 przedstawiono obliczone wg wzoru 19 wartości współczynnika K_C dla kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% Nanomer I.28E i różnymi ilościami poliuretanu. Jak można zauważyć dodatek Desmocapu 12 powoduje spadek współczynnika w porównaniu do K_C zarówno czystej żywicy, jak i kompozytu modyfikowanego tylko 1% Nanomer I.28E. Wraz ze wzrostem ilości dodanego poliuretanu współczynnik K_C maleje. Również w porównaniu do kompozycji binarnych zawierających sam poliuretan potwierdzono mniejsze wartości współczynnika K_C dla analizowanych próbek hybrydowych.



Rysunek 47. Współczynnik K_C próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych 1% Nanomer I.28E i różnymi ilościami poliuretanu

- **Wytrzymałość na trójpunktowe zginanie**

Rysunek 48 przedstawia wartości maksymalnego naprężenia przy zniszczeniu próbki podczas trójpunktowego zginania nanokompozytów hybrydowych zawierających 1% MMT i zmienne ilości PU.



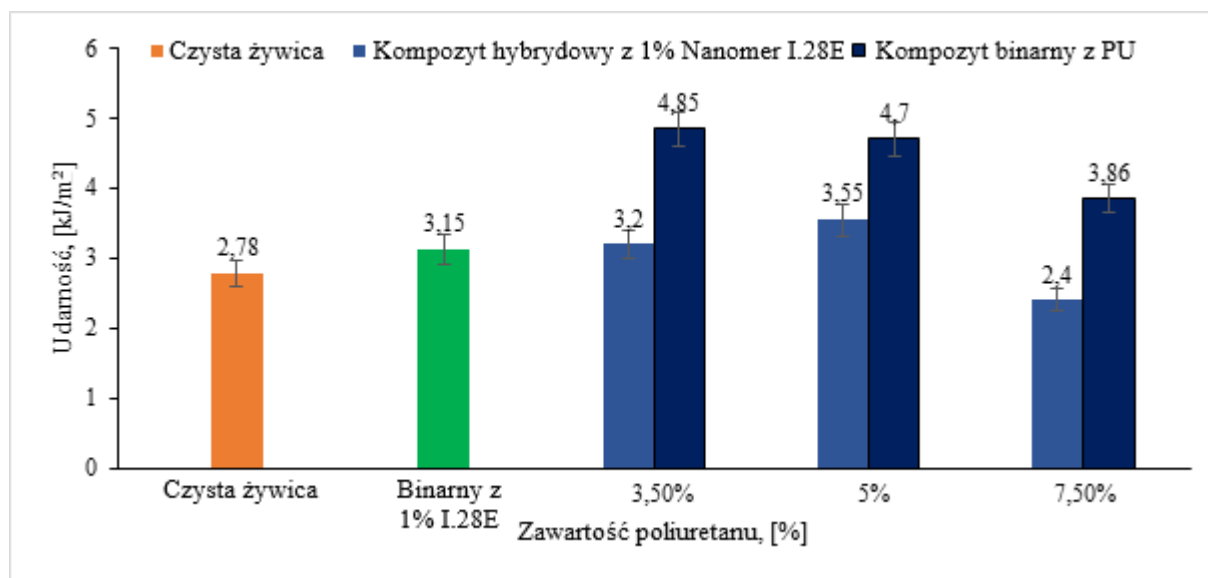
Rysunek 48. Naprężenie przy zerwaniu próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych 1% Nanomer I.28E i różnymi ilościami poliuretanu

Spośród hybryd najlepszą wartością średniego naprężenia przy zerwaniu charakteryzuje się próbka modyfikowana 5% poliuretanu i 1% Nanomer I.28E. Należy jednak zwrócić uwagę, że osiągnięta wartość niewiele się różni (PU) od tej jaką charakteryzuje się próbka zawierająca tylko sam MMT. Zatem można stwierdzić, że dodatek poliuretanu jest w tym przypadku zbędny, gdyż nie poprawia on badanej właściwości. Próbka zawierająca 3,5% PU W przypadku próbki zawierającej 7,5% PU doszło do pogorszenia w/w właściwości nanokompozytu.

Porównując próbki modyfikowane samym poliuretanem do ich hybrydowych odpowiedników można stwierdzić, że w nanokompozytach trójskładnikowych doszło do poprawy wartości maksymalnego naprężenia. W przypadku hybryd zawierających 3,5% PU możemy mówić o 28% poprawie. Kompozycja zawierająca 5% poliuretanu wykazuje wzrost wartości średniego naprężenia przy zerwaniu o 50% w porównaniu do próbki zawierającej tylko sam PU. Jediną próbką odbiegającą od tego trendu jest ta modyfikowana 7,5% PU. W tym przypadku doszło do pogorszenia badanej właściwości.

- **Udarność Charpy'ego**

Poniższy rysunek przedstawia wartości udarności nanokompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% MMT i zmiennymi ilościami PU. Najlepsze właściwości odnotowano dla żywicy modyfikowanej 5% PU i 1% MMT. Poprawa udarności w stosunku do czystej żywicy wyniosła 28%, a w porównaniu do próbki zawierającej sam Nanomer I.28E udarność wzrosła o 13%. W przypadku próbki modyfikowanej 3,5% PU i 1% Nanomer I.28E udarność jest zbliżona do tej jaką osiągnęła próbka binarna modyfikowana samym MMT w ilości 1%. Dodatek 7,5% PU skutkuje spadkiem badanej właściwości. W porównaniu do próbek zawierających sam poliuretan, wszystkie kompozycje hybrydowe charakteryzują się znacznie niższą udarnością.



Rysunek 49. Udarność Charpy'ego próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych 1% Nanomer I.28E i różnymi ilościami poliuretanu

W przypadku analizowanego powyżej zestawu modyfikatorów nie możemy mówić o występowaniu zjawiska synergii między dwoma użytymi modyfikatorami, a tworzenie hybryd przy takim układzie modyfikatorów jest bezcelowe. Testowane próbki albo osiągają

niższe właściwości albo zbliżone do tych które ma kompozycja modyfikowana tylko MMT. Ponadto można przypuszczać, że dodatek montmorylonitu wpływa negatywnie na efekt uelastycznienia który daje zastosowanie poliuretanu.

- **Planowanie eksperymentu przy użyciu metod statystycznych**

W celu sprawdzenia zasadności prowadzenia dalszych badań nad hybrydowym układem modyfikatorów postanowiono rozszerzyć badania i zastosować metody planowania i analizowania doświadczeń oferowane przez program Statistica. Pośród dostępnych planów wybrano standardowy plan centralny kompozycyjny o dwóch wielkościach wejściowych, dwóch wartościach blokowych i dziesięciu przygotowanych układach (plan 2/2/10). Poniżej przedstawiono wybrany plan oraz odpowiedniki wartości badanych zmiennych wejściowych w bezwymiarowym układzie współrzędnych:

Tabela 10. Układ kompozycji dla wybranego centralnego kompozycyjnego planu eksperymentu

Układ	Blok	A	B
2	1	-1,00000	1,00000
8	2	0,00000	-1,41421
10 (C)	2	0,00000	0,00000
7	2	1,41421	0,00000
9	2	0,00000	1,41421
4	1	1,00000	1,00000
6	2	-1,41421	0,00000
1	1	-1,00000	-1,00000
5 (C)	1	0,00000	0,00000
3	1	1,00000	-1,00000

Tabela 11. Testowane wartości zmiennych wejściowych przełożone na bezwymiarowe wartości zgodne z planem eksperymentu

Czas (zmienna B) [min]		Ilość PU (zmienna A) [%]	
Współczynniki w bezwymiarowym układzie współrzędnych	Czynniki w skali naturalnej	Współczynniki w bezwymiarowym układzie współrzędnych	Czynniki w skali naturalnej
0,00000	75	0,00000	5,6
1,00000	105	1,00000	7,5
-1,00000	45	-1,00000	3,75
1,41421	117,4	1,41421	8,23
-1,41421	32,6	-1,41421	2,97

Jako zmienne wejściowe wybrano ilość modyfikatora poliuretanowego (zmienna A) oraz czas mieszania przy użyciu ultradźwięków (zmienna B). Czas mieszania jako druga zmienna wejściowa został wybrany ze względu na stwierdzony we wcześniejszych badaniach

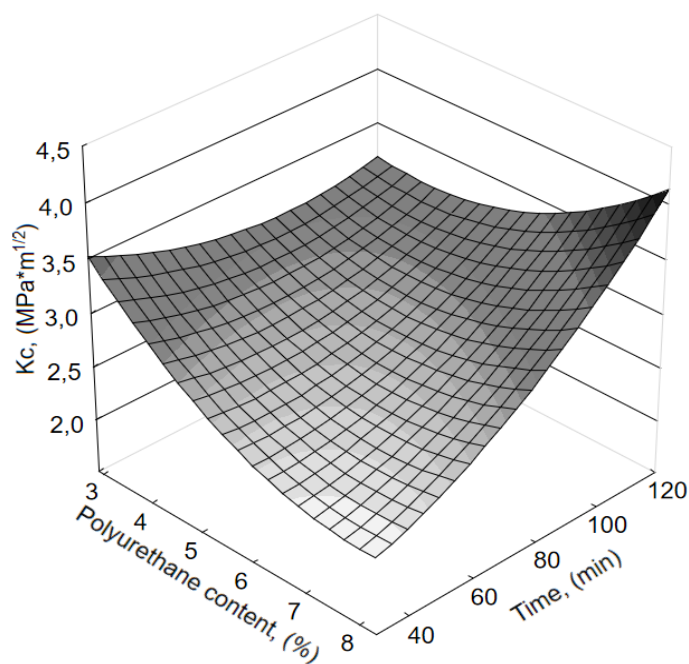
wpływ długości mieszania przy użyciu ultradźwięków na właściwości kompozytów modyfikowanych MMT.

W oparciu o wybrany plan wykonano odpowiednie kompozycje i przebadano ich właściwości mechaniczne. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli poniżej:

Tabela 12. Właściwości mechaniczne kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% Nanomeru I.28E oraz różnymi ilościami poliuretanu.

Blok	Ilość PU [%]	Czas mieszania ultradźwiękami [min]	Współczynnik Kc	Energia zerwania przy Kc [kJ/m ²]	Naprężenie przy zerwaniu - trójpunktowe zginanie [MPa]	Energia zerwania przy trójpunktowym zginaniu [kJ/m ²]
1	1,00000	-1,00000	2,44	4,46	79,36	12,87
2	0,00000	1,41421	3,16	4,96	71,95	8,22
2	0,00000	-1,41421	2,49	2,74	75,7	9,51
1	1,00000	1,00000	3,54	5,7	95,83	19,92
2	-1,41421	0,00000	3,12	4,59	76,69	7,19
2	0,00000	0,00000	2,9	4,33	77,53	9,23
1	0,00000	0,00000	2,39	3,37	85,28	10,03
1	-1,00000	-1,00000	2,94	4,11	75,51	8,73
2	1,41421	0,00000	2,76	4,15	70,58	8,5
1	-1,00000	1,00000	3	4,84	45,25	3,63

Każdą z wymienionych powyżej właściwości użyto jako zmienną wyjściową w wybranym planie eksperymentu i wygenerowano dla niej płaszczyznę wraz z jej równaniem i oceniono wynik planowanego eksperymentu. Pośród nich wybrano płaszczyznę o najlepszych parametrach i zaprezentowano poniżej. Pozostałe płaszczyzny umieszczono w suplemencie na końcu pracy.



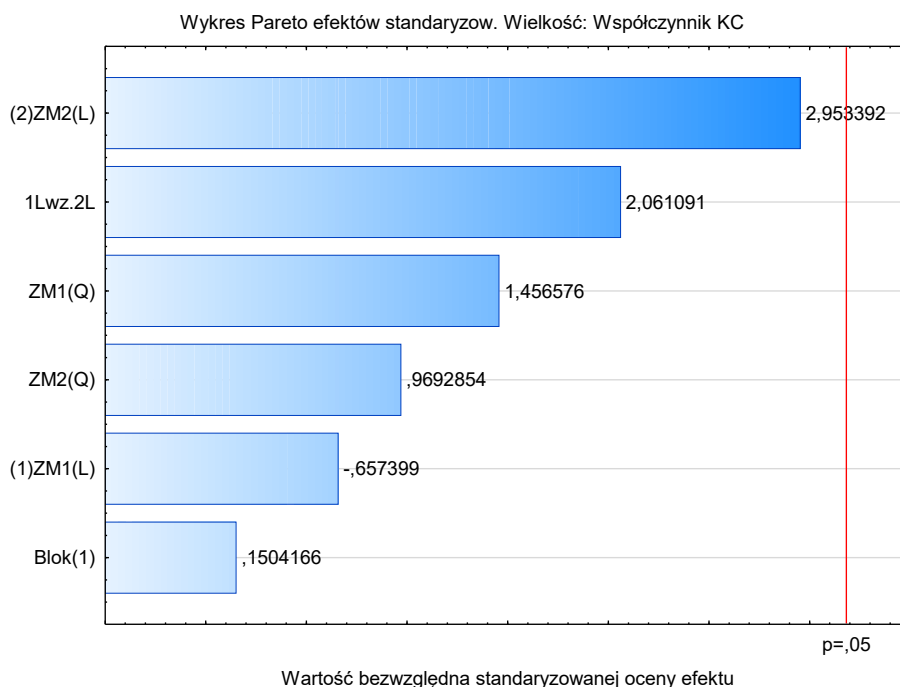
Rysunek 50. Płaszczyzna dopasowana dla współczynnika K_c kompozytów hybrydowych modyfikowanych Nanomerem I.28E oraz PU.

Równanie płaszczyzny:

$$F(x, y) = 6.373 - 0.928x + 0.049x^2 - 0.036y + 0.0001y^2 + 0.005xy$$

Powyższy rysunek przedstawia płaszczyznę wygenerowaną i dopasowaną do siatki punktów które oznaczają kompozycje testowane w eksperymencie. Funkcja opisująca płaszczyznę widoczna jest w tytule wykresu. Jak można zauważyć płaszczyzna jest wywinięta do góry i przechylona w stronę rosnącej ilości PU i malejącego czasu mieszania. Zarówno maksimum jak i minimum funkcji znajdują się poza badanym obszarem. Współczynnik determinacji określający w jakim stopniu otrzymana funkcja odzwierciedla wyniki otrzymane w sposób doświadczalny jest równy 0,8395 co oznacza dobre dopasowanie funkcji regresji do danych. Taka wartość współczynnika oznacza, że ok. 20% danych nie jest tłumaczona przez wygenerowaną funkcję. Niestety wykres efektów standaryzowanych przedstawiony poniżej wskazuje na to, że otrzymany wynik badań nie jest statystycznie istotny. Oznacza to, że oddziaływanie między czasem mieszania, a ilością dodanego modyfikatora nie jest statystycznie istotny dla współczynnika K_c . Najbliższy granicy 0,05 oznaczającej czy dany czynnik można uznać za istotny statystycznie jest współczynnik liniowy zmiennej 2 czyli czasu mieszania przy pomocy mieszadła ultradźwiękowego.

Wyniki pozostałych przebadanych właściwości, czyli energii zerwania K_c , naprężenia i energii podczas zniszczenia dla trójpunktowego zginania również nie wykazują istotnych statystycznie wyników. Oznacza to, że dla badanego układu modyfikatorów może istnieć inna zmienna, od której zależą właściwości mechaniczne badanych nanokompozytów hybrydowych, a która nie została uwzględniona podczas tych badań.



Rysunek 51. Wykres przedstawiający wartość bezwzględną standaryzowanej oceny efektu zmiennych wejściowych na współczynnik K_c badanych nanokompozytów hybrydowych.

Przeprowadzenie powyższego doświadczenia z użyciem metod statystycznych pozwoliło stwierdzić, że zarówno czas mieszania przy użyciu mieszadła ultradźwiękowego jak i dodatek różnych ilości modyfikatora poliuretanowego nie ma znaczącego wpływu na właściwości mechaniczne nanokompozytów epoksydowych modyfikowanych Nanomerem I.28E oraz poliuretanem. W związku z tym potwierdzono, że bezcelowe jest prowadzenie dalszych badań w tym kierunku.

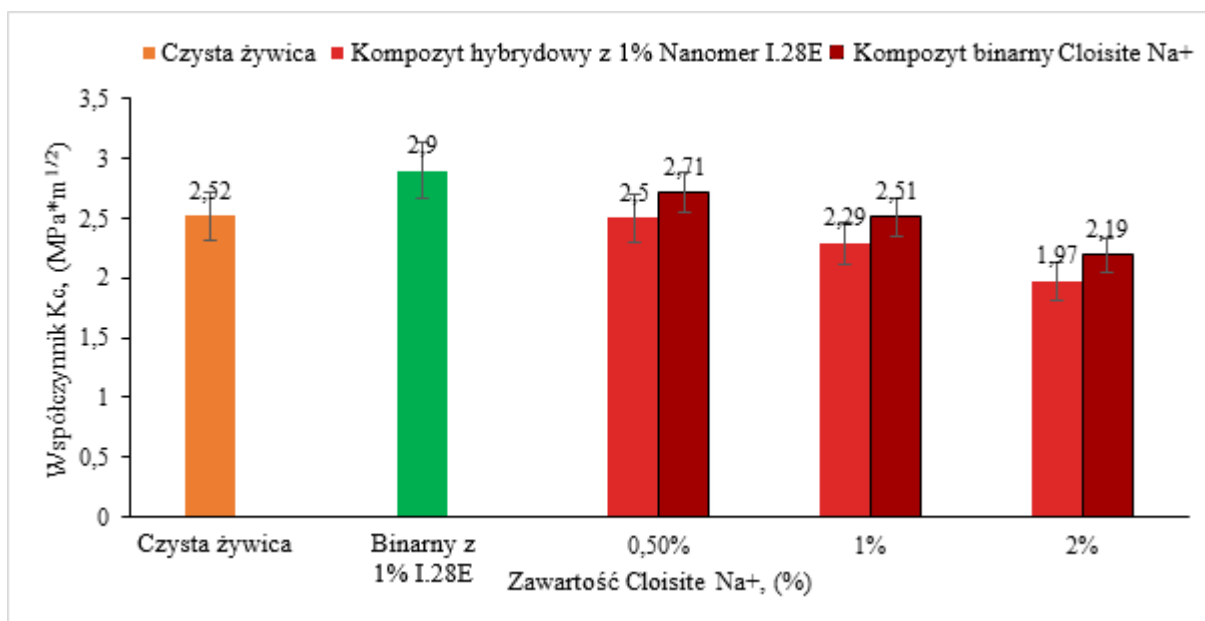
7.2.2. Nanokompozyty modyfikowane 1% Nanomeru I.28E i różnymi ilościami Cloisite Na+

W analizowanych kompozycjach hybrydowych zawierających dwa rodzaje nanonapełniacza wybrano Nanomer I.28E, dodawany do żywicy epoksydowej w stałej ilości we wszystkich badanych obecnie próbkach. Drugi modyfikator - Cloisite Na+ wprowadzono natomiast w ilościach 0,5%, 1%, 2%. Obydwa modyfikatory zostały dodane w postaci sypkiej,

w tym samym czasie. Następnie w celu zdyspergowania modyfikatora w żywicy, całość mieszano przy pomocy mieszadła mechanicznego przez 10 min i mieszadło ultradźwiękowym przez 75 min (cykl 1, amplituda 100%). Szczegółową metodykę sporządzania tych nanokompozytów hybrydowych zawarto już w p. 6.3.2 pracy.

- **Odporność na propagację pęknięcia**

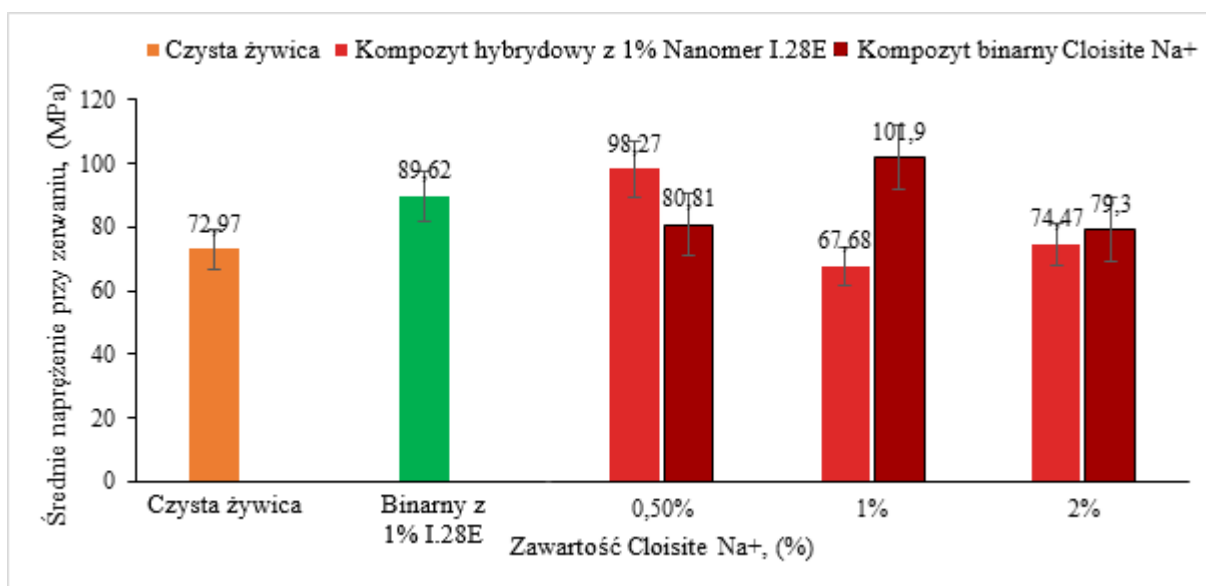
Rysunek 52 przedstawia wpływ w/w modyfikatorów Epidian 52 na współczynnik K_{Ic} utworzonych hybryd. W przypadku wszystkich próbek hybrydowych wartość współczynnika K_{Ic} uległa pogorszeniu.



Rysunek 52. Współczynnik K_{Ic} próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych 1% Nanomer I.28E i różnymi ilościami Cloisite Na+

Najlepszą wartość osiągnęła próbka zawierająca 0,5% Cloisite Na+ i 1% Nanomer I.28E. Współczynnik dla tej próby jest równy temu jakim charakteryzuje się czysta żywica, jest on jednocześnie niższy od próbki modyfikowanej samym Nanomerem I.28E. Wraz ze wzrostem ilości Cloisite Na+ w kompozycjach współczynnik zmniejsza się. Zestawiając współczynnik próbek hybrydowych ze współczynnikiem osiągniętym przez kompozyty zawierające sam Cloisite Na+ możemy mówić o pogorszeniu właściwości wyrobu. Wszystkie próbki hybrydowe charakteryzują się niższym współczynnikiem niż ich odpowiedniki bez dodatku Nanomeru I.28E.

- **Wytrzymałość na trójpunktowe zginanie**

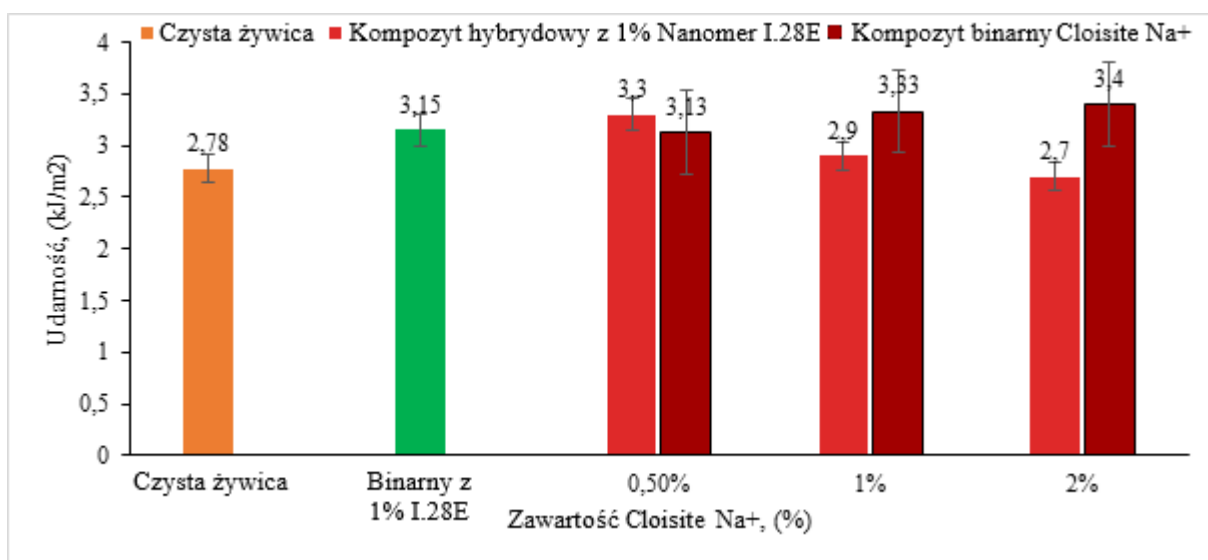


Rysunek 53. Średnie naprężenie przy zerwaniu próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych 1% Nanomer I.28E i różnymi ilościami Cloisite Na+

Na powyższym rysunku przedstawiono średnie naprężenie przy zerwaniu próbek hybrydowych modyfikowanych dwoma rodzajami nanonapełniacza (1% Nanomer I.28E i zmiennymi Cloisite Na+). Najlepsze właściwości zanotowano dla próbki modyfikowanej 0,5% Cloisite Na+ i 1% Nanomer I.28E. Poprawa w stosunku do czystej żywicy wyniosła 35%, a w stosunku do próbki zmodyfikowanej samym Nanomerem I.28E wyniki są lepsze o 10%. Jeśli chodzi o próbki zawierające większe niż 0,5% ilości Cloisite Na+ odnotowano pogorszenie analizowanej właściwości w stosunku do w/w obu próbek odniesienia. Również w porównaniu do próbki zawierające tylko 0,5% Cloisite Na+ jej hybrydowy odpowiednik charakteryzuje się większym naprężeniem podczas zerwania. Wspomniany wzrost wyniósł 21%. W przypadku pozostałych próbek hybrydowych możemy mówić o pogorszeniu właściwości w stosunku do ich odpowiedników nie zawierających Nanomeru I.28E.

- **Udarność Charpy’ego**

Udarność Charpy’ego badanych próbek hybrydowych przedstawiono na rysunku 54. Tu również, jak w przypadku naprężenia (patrz rys. 50) najlepsze właściwości posiada próbka modyfikowana 0,5% Cloisite Na⁺. W porównaniu do samej żywicy wzrost wartości badanej właściwości wynosi 19%, a w przypadku próbki modyfikowanej tylko 1% Nanomer I.28E wartości są zbliżone. W przypadku próbek zawierających większe ilości Cloisite Na⁺ wyniki są zbliżone do czystej żywicy. Również w przypadku udarności widzimy, że próbki hybrydowe zawierające 1% i 2% Cloisite Na⁺ charakteryzują się gorszymi właściwościami w porównaniu z kompozytami zawierającymi sam Cloisite Na⁺ i hybrydą z 1% Nanomer I.28E oraz 0,5% Cloisite Na⁺.



Rysunek 54. Udarność Charpy’ego próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych 1% Nanomer I.28E i różnymi ilościami Cloisite Na⁺

W przypadku układu modyfikatorów stosowanego w próbach przedstawionych na trzech powyższych wykresach nie można mówić o synergii między nimi. Próbki zawierające hybrydowy układ modyfikujący posiadają gorsze lub zbliżone właściwości w porównaniu do próbki modyfikowanej tylko 1% Nanomeru I.28E lub próbek zawierających sam Cloisite Na⁺. Oznacza to, że dodatek Cloisite jest zbędny i nie powoduje poprawy właściwości mechanicznych.

- **Planowanie eksperymentu przy użyciu metod statystycznych**

W celu sprawdzenia zasadności prowadzenia dalszych badań nad hybrydowym układem modyfikatorów postanowiono rozszerzyć badania i zastosować metody planowania i analizowania doświadczeń oferowane przez program Statistica. Tak jak poprzednio wybrano standardowy plan centralny kompozycyjny o dwóch wielkościach wejściowych, dwóch wartościach blokowych i dziesięciu przygotowanych układach (plan 2/2/10). Poniżej przedstawiono odpowiedniki wartości badanych zmiennych wejściowych w bezwymiarowym układzie współrzędnych:

Tabela 13. Testowane wartości zmiennych wejściowych przełożone na bezwymiarowe wartości zgodne z planem eksperymentu

Czas (zmienna B) [min]		Ilość Cloisite Na ⁺ (zmienna A) [%]	
Współczynniki w bezwymiarowym układzie współrzędnych	Czynniki w skali naturalnej	Współczynniki w bezwymiarowym układzie współrzędnych	Czynniki w skali naturalnej
0,00000	75	0,00000	1,25
1,00000	105	1,00000	2,0
-1,00000	45	-1,00000	0,5
1,41421	117,4	1,41421	2,3
-1,41421	32,6	-1,41421	0,2

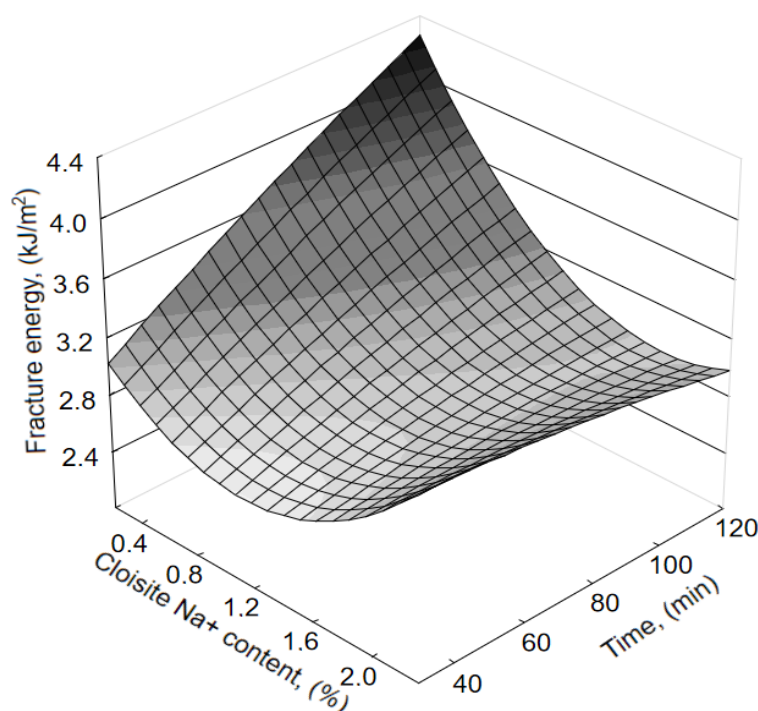
Jako zmienne wejściowe wybrano ilość modyfikatora poliuretanowego (zmienna A) oraz czas mieszania przy użyciu ultradźwięków (zmienna B). Czas mieszania jako druga zmienna wejściowa został wybrany ze względu na stwierdzony we wcześniejszych badaniach wpływ długości mieszania przy użyciu ultradźwięków na właściwości kompozytów modyfikowanych MMT.

W oparciu o wybrany plan wykonano odpowiednie kompozycje i przebadano ich właściwości mechaniczne. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli poniżej:

Tabela 14. Właściwości mechaniczne kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% Nanomeru I.28E oraz różnymi ilościami Cloisite Na+

Blok	Ilość Cloisite Na+ [%]	Czas mieszania ultradźwiękami [min]	Współczynnik Kc	Energia zerwania przy Kc [kJ/m ²]	Naprężenie przy zerwaniu - trójpunktowe zginanie [MPa]	Energia zerwania przy trójpunktowym zginaniu [kJ/m ²]
1	1,00000	-1,00000	2,44	4,46	79,36	12,87
2	0,00000	1,41421	3,16	4,96	71,95	8,22
2	0,00000	-1,41421	2,49	2,74	75,7	9,51
1	1,00000	1,00000	3,54	5,7	95,83	19,92
2	-1,41421	0,00000	3,12	4,59	76,69	7,19
2	0,00000	0,00000	2,9	4,33	77,53	9,23
1	0,00000	0,00000	2,39	3,37	85,28	10,03
1	-1,00000	-1,00000	2,94	4,11	75,51	8,73
2	1,41421	0,00000	2,76	4,15	70,58	8,5
1	-1,00000	1,00000	3	4,84	45,25	3,63

Każdą z wymienionych powyżej właściwości użyto jako zmienną wyjściową w wybranym planie eksperymentu i wygenerowano dla niej płaszczyznę wraz z jej równaniem i oceniono wynik planowanego eksperymentu. Pośród nich wybrano płaszczyzny dwóch zmiennych wyjściowych o najlepszych parametrach i zaprezentowano poniżej. Pozostałe płaszczyzny umieszczono w suplemencie na końcu pracy.



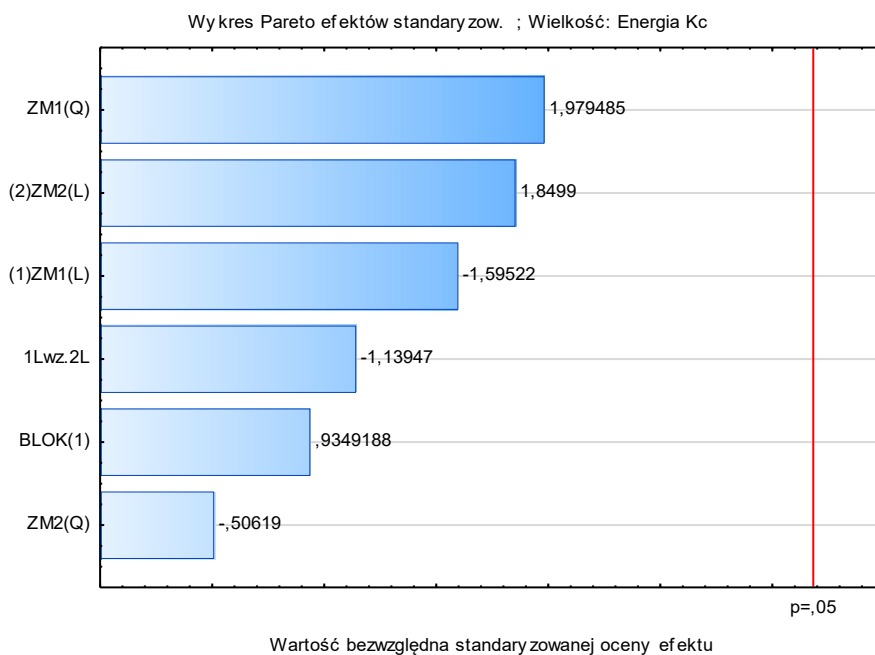
Rysunek 55. Płaszczyzna dopasowana dla energii zerwania K_C kompozytów hybrydowych modyfikowanych Nanomerem I.28E oraz różnymi ilościami Cloisite Na+.

Równanie płaszczyzny:

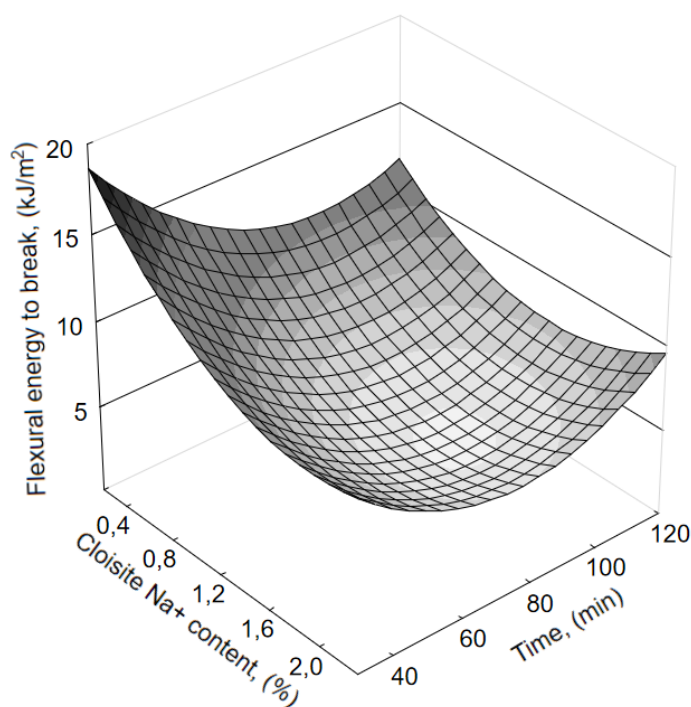
$$F(x, y) = 2.688 - 0.885x + 0.503x^2 + 0.019y - 0.00002y^2 - 0.008xy$$

Rysunek 55 przedstawia płaszczyznę wygenerowaną na podstawie siatki punktów, które odpowiadają danym eksperymentalnym. Funkcja opisująca płaszczyznę widoczna jest w tytule wykresu.

Jak można zauważyć płaszczyzna jest wywinięta do góry wzdłuż osi oznaczającej ilość dodanego modyfikatora oraz w dół wzdłuż osi czasu mieszania. Kształtem przypomina ona odwrócone siodło. Na przedstawionym obszarze wykresu nie jest widoczne maksimum i minimum funkcji. Współczynnik determinacji określający w jakim stopniu otrzymana funkcja odzwierciedla wyniki otrzymane w sposób doświadczalny jest równy 0,8266 co oznacza dobre dopasowanie funkcji regresji do danych otrzymanych eksperymentalnie. Taka wartość współczynnika oznacza, że ok. 20% danych nie jest tłumaczona przez wygenerowaną funkcję. Niestety wykres efektu wpływu zmiennych na badaną właściwość przedstawiony poniżej wskazuje na to, że otrzymany wynik badań nie jest statystycznie istotny. Oznacza to, że oddziaływanie między czasem mieszania, a ilością dodanego modyfikatora nie jest statystycznie istotny dla energii zerwania przy propagacji pęknięcia. Żaden ze współczynników nie zbliża się nawet do granicy ufności.



Rysunek 56. Wykres przedstawiający wartość bezwzględną standaryzowanej oceny efektu zmiennych wejściowych na energię zerwania podczas propagacji pęknięcia badanych nanokompozytów hybrydowych.



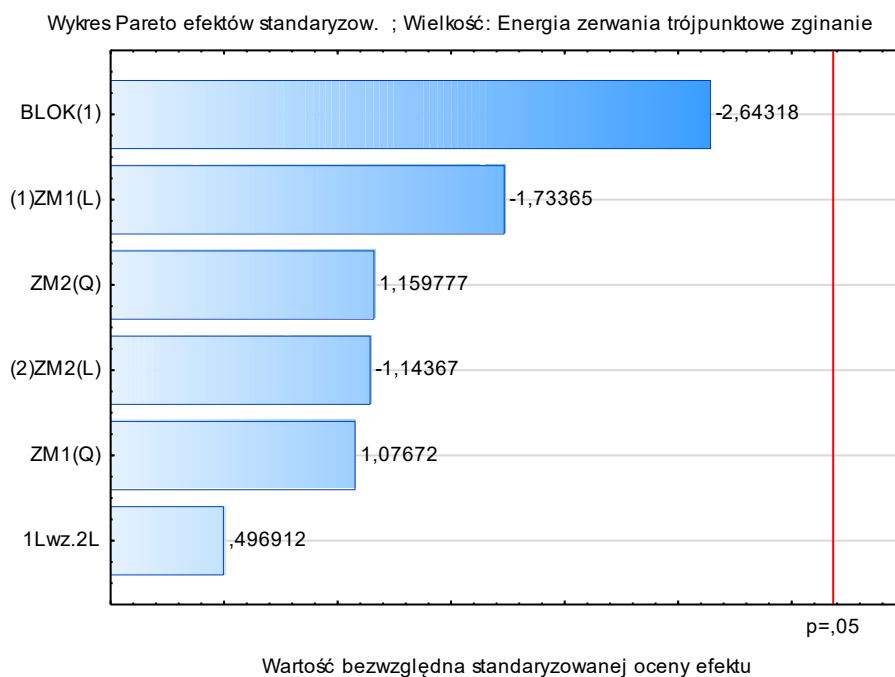
Rysunek 57. Płaszczyzna dopasowana dla energii zerwania przy trójpunktowym zginaniu kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% Nanomeru I.28E oraz różnymi ilościami Cloisite Na+.

Równanie płaszczyzny:

$$F(x, y) = 30.113 - 12.382x + 2.911x^2 - 0.367y + 0.002y^2 + 0.034xy$$

Rysunek 57 przedstawia płaszczyznę wygenerowaną na podstawie siatki punktów, które odpowiadają danym eksperymentalnym. Funkcja opisująca płaszczyznę widoczna jest w tytule wykresu. Jak można zauważyć płaszczyzna jest wywinięta do góry w każdym z rogów. Na przedstawionym obszarze wykresu nie jest widoczne maksimum. Może za to być odczytane minimum funkcji regresji. Znajduje się ono w okolicach punktu o współrzędnych [0,5; 0,3]. Po zamianie wartości na wartości wymiarowe możemy stwierdzić, że minimum funkcja regresji osiąga dla zawartości Cloisite Na+ równej 1,625% oraz czasu mieszania 84 min. Współczynnik determinacji określający w jakim stopniu otrzymana funkcja odzwierciedla wyniki otrzymane w sposób doświadczalny jest równy 0,816 co oznacza dobre dopasowanie funkcji regresji do danych otrzymanych eksperymentalnie. Taka wartość współczynnika oznacza, że ok. 20% danych nie jest tłumaczona przez wygenerowaną funkcję. Niestety wykres efektu wpływu zmiennych na badaną właściwość przedstawiony poniżej wskazuje na to, że otrzymany wynik badań nie jest statystycznie istotny. Oznacza to, że oddziaływanie między czasem mieszania,

a ilością dodanego modyfikatora nie jest statystycznie istotny dla energii zerwania przy propagacji pęknięcia. Najbliżej granicy ufności znajduje się zmienna blokowa.



Rysunek 58. Wykres przedstawiający wartość bezwzględną standaryzowanej oceny efektu zmiennych wejściowych na energię zerwania podczas trójpunktowego zginania badanych nanokompozytów hybrydowych.

Wyniki pozostałych przebadanych właściwości mechanicznych przedstawionych w tabeli 14 również nie wykazują istotnych statystycznie wyników. Oznacza to, że badany układ hybrydowy nie odpowiada w znaczący sposób za właściwości mechaniczne nanokompozytów. Istnieje jednak możliwość, że dla badanego układu modyfikatorów może istnieć inna zmienna, która od której zależą właściwości mechaniczne badanych nanokompozytów hybrydowych, a która nie została uwzględniona podczas tych badań.

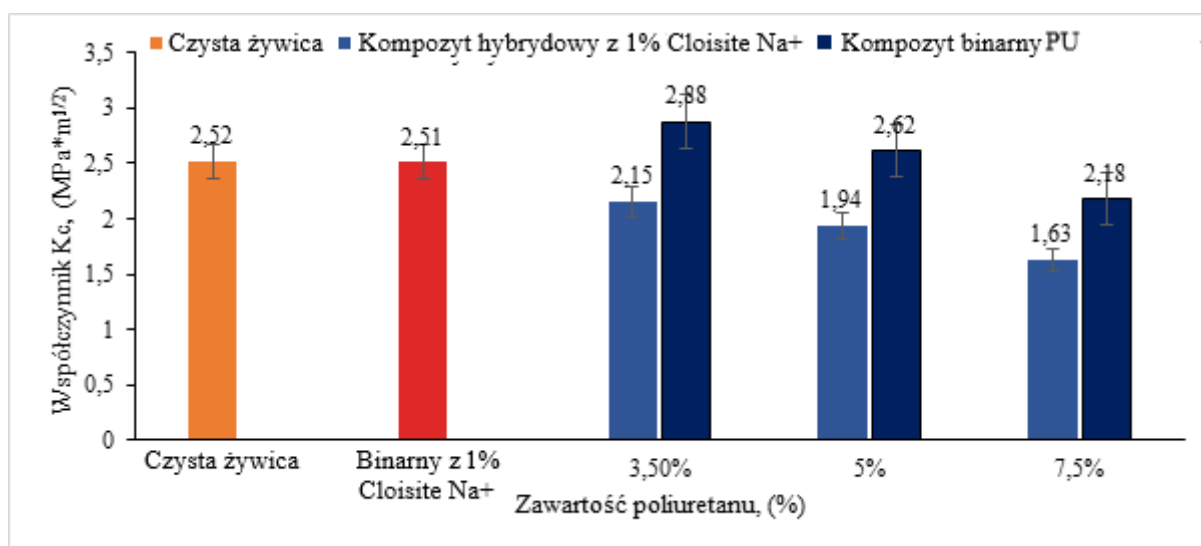
Przeprowadzenie powyższego eksperymentu z użyciem metod statystycznych pozwoliło stwierdzić, że zarówno czas mieszania przy użyciu mieszadła ultradźwiękowego jak i dodatek różnych ilości modyfikatora Cloisite Na⁺ nie ma znaczącego wpływu na właściwości mechaniczne nanokompozytów epoksydowych modyfikowanych Nanomerem I.28E oraz poliuretanem. W związku z tym bezcelowe jest prowadzenie dalszych badań w tym kierunku. Potwierdza to również, że najprawdopodobniej nie występują oddziaływania między dwoma różniącymi się budową montmorylonitami. Oba modyfikatory oddziałują wyłącznie z żywicą, ale tym samym nie powodują poprawy właściwości w porównaniu do układów binarnych.

7.2.3. Nanokompozyty modyfikowane 1% Cloisite Na⁺ i różnymi ilościami poliuretanu

W przypadku próbek analizowanych w tej części pracy jako modyfikator dodawany w tej samej ilości (tj. 1%) zastosowano Cloisite Na⁺, była to bowiem ilość, przy użyciu której osiągnięto najlepsze właściwości kompozytów binarnych (p. 7.1.3). Jako drugi modyfikator użyto ciekłego poliuretanu w różnych ilościach tj. 3,5%, 5% i 7,5%. Cloisite Na⁺ wprowadzono do żywicy in situ. Oba modyfikatory dodano w tym samym czasie, a następnie poddano homogenizacji na mieszadłach - mechanicznym (mieszanie 10 min) i ultradźwiękowym (mieszanie przez 75 min, cykl 1, amplituda 100%). Po więcej szczegółów odnośnie metodyki przygotowywania kompozytu hybrydowego sprawdzić należy punkt 6.3.2.

- **Odporność na propagację pęknięcia**

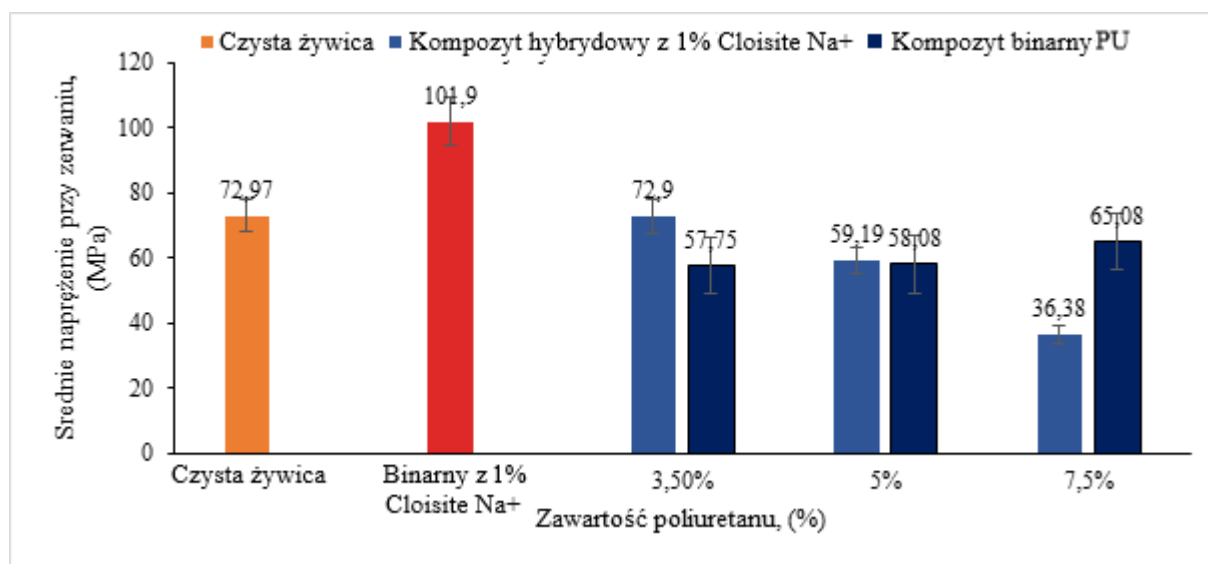
Wartości współczynnika K_C próbek hybrydowych modyfikowanych poliuretanem i MMT zestawiono na rysunku 59. W przypadku wszystkich próbek w których użyto poliuretan nastąpił spadek współczynnika zarówno w porównaniu do czystej żywicy jak i do próbki zawierającej tylko 1% Cloisite Na⁺. Można zauważyć także, że wraz ze wzrostem ilości użytego PU spada wartość współczynnika K_C . Porównując badane kompozyty hybrydowe z ich odpowiednikami bez Cloisite Na⁺ możemy zauważyć, że wszystkie kompozycje hybrydowe mają gorsze właściwości.



Rysunek 59. Współczynnik K_C próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych 1% Cloisite Na⁺ i różnymi ilościami poliuretanu

- **Wytrzymałość na trójpunktowe zginanie**

Maksymalne naprężenie przy zerwaniu dla badanych próbek hybrydowych przedstawiono na rysunku 60. Dla wszystkich próbek zawierających poliuretan nastąpił spadek wytrzymałości w porównaniu do próbki modyfikowanej samodzielnie Cloisite Na⁺ w ilości 1%. Również w przypadku tej właściwości osiągnięte wartości spadają wraz ze wzrostem ilości użytego poliuretanu.

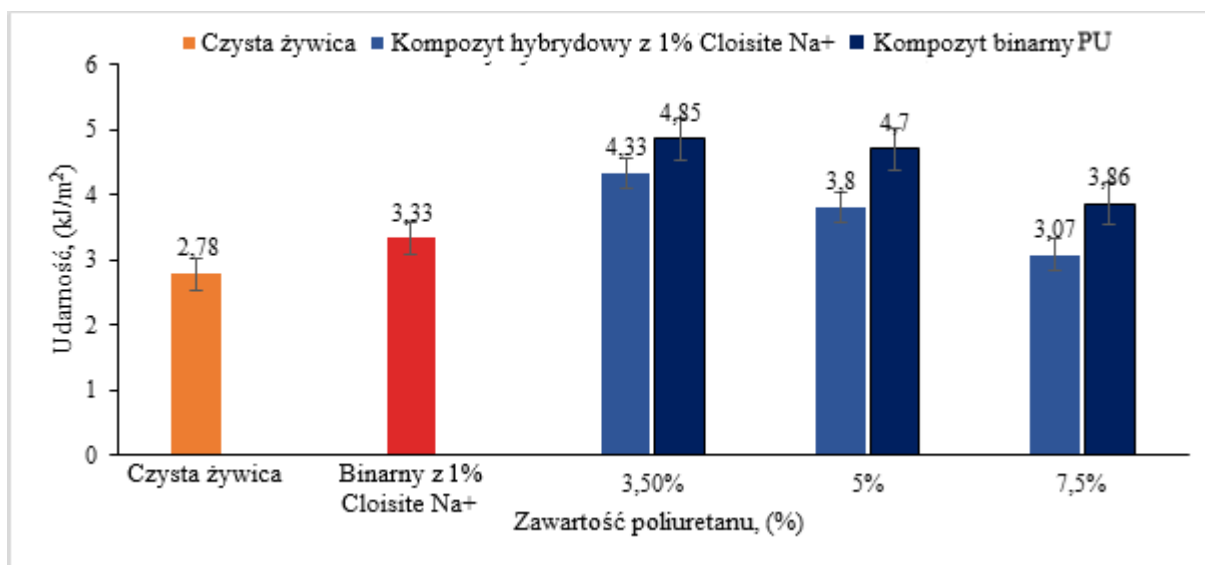


Rysunek 60. Średnie maksymalne naprężenie przy zerwaniu próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych 1% Cloisite Na⁺ i różnymi ilościami poliuretanu

Próbki zawierające 3,5% poliuretanu i 1% MMT charakteryzują się wytrzymałością zbliżoną do czystej żywicy Epidian 52. Pozostałe hybrydy są mniej wytrzymałe od czystej żywicy epoksydowej. W przypadku porównania próbek hybrydowych do kompozycji modyfikowanych samym poliuretanem, to tylko w przypadku próbki modyfikowanej 3,5% PU odnotowano poprawę badanej właściwości. Wzrost maksymalnego naprężenia wyniósł 26%. W przypadku próbki hybrydowej zawierającej 5% poliuretanu oznaczone naprężenie jest zbliżone do tego jakim charakteryzuje się jej odpowiednik bez Cloisite Na⁺. Próbka modyfikowana 7,5% poliuretanu charakteryzuje się pogorszeniem właściwości w stosunku do jej odpowiednika bez nanonapełniacza.

- **Udarność Charpy’ego**

W przypadku przedstawionej na rysunku 61 udarności hybrydowych kompozytów możemy zauważyć, że wartość badanej właściwości maleje wraz ze wzrostem ilości dodanego poliuretanu. Dla hybryd najlepszy wynik odnotowano dla kompozycji modyfikowanej 3,5% PU oraz 1% Cloisite Na+. Wzrost badanej właściwości wyniósł 55% w porównaniu do czystej żywicy i 30% w porównaniu do próbki zawierającej tylko 1% Cloisite Na+. Próbka modyfikowana 5% poliuretanu nadal posiada lepsze właściwości od czystej żywicy i próbki zawierającej tylko Cloisite Na+. Jednakże wartość udarności jest mniejsza niż dla wspomnianej hybrydy z 3,5% PU. Najniższą udarnością charakteryzuje się próbka modyfikowana 7,5% Desmocapu 12. Tu również wartość jest wyższa od tej jaką osiągnęła czysta żywica, ale nie ma poprawy w stosunku do próbki zawierającej sam Cloisite Na+ w ilości 1%. Porównując udarność kompozycji hybrydowych z ich odpowiednikami zawierającymi tylko taką samą ilość PU nie możemy mówić o poprawie w/w właściwości. Dla wszystkich trzech układów mieszanki hybrydowe posiadają niższą udarność.



Rysunek 61. Udarność Charpy’ego próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych 1% Cloisite Na+ i różnymi ilościami poliuretanu

Również w przypadku przedstawionego w tym punkcie układu modyfikatorów nie możemy powiedzieć o synergii między dwoma substancjami. Zarówno K_C jak i trójpunktowe zginanie uległo pogorszeniu w stosunku do żywicy modyfikowanej samym Cloisite Na+. Poprawa udarności zaś nie jest tak znacząca, aby pominąć pogorszenie dwóch innych parametrów.

- **Planowanie eksperymentu przy użyciu metod statystycznych**

W celu sprawdzenia zasadności prowadzenia dalszych badań nad hybrydowym układem modyfikatorów postanowiono rozszerzyć badania i zastosować metody planowania i analizowania doświadczeń oferowane przez program Statistica. Pośród dostępnych planów wybrano standardowy plan centralny kompozycyjny o dwóch wielkościach wejściowych, dwóch wartościach blokowych i dziesięciu przygotowanych układach (plan 2/2/10). Poniżej odpowiedniki wartości badanych zmiennych wejściowych w bezwymiarowym układzie współrzędnych:

Tabela 15. Testowane wartości zmiennych wejściowych przełożone na bezwymiarowy układ współrzędnych zgodnie z planem eksperymentu

Czas (zmienna B) [min]		Ilość PU (zmienna A) [%]	
Współczynniki w bezwymiarowym układzie współrzędnych	Czynniki w skali naturalnej	Współczynniki w bezwymiarowym układzie współrzędnych	Czynniki w skali naturalnej
0,00000	75	0,00000	5,6
1,00000	105	1,00000	7,5
-1,00000	45	-1,00000	3,75
1,41421	117,4	1,41421	8,23
-1,41421	32,6	-1,41421	2,97

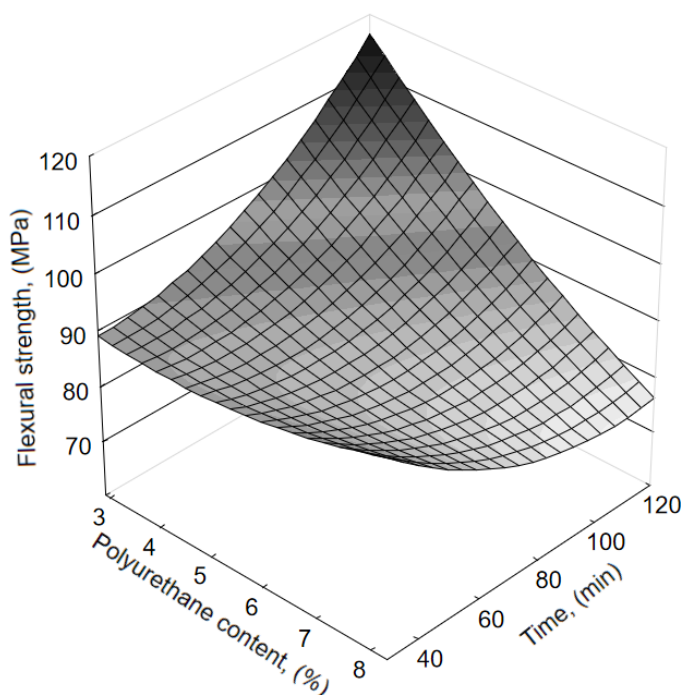
Jako zmienne wejściowe wybrano ilość modyfikatora poliuretanowego (zmienna A) oraz czas mieszania przy użyciu ultradźwięków (zmienna B). Czas mieszania jako druga zmienna wejściowa został wybrany ze względu na stwierdzony we wcześniejszych badaniach wpływ długości mieszania przy użyciu ultradźwięków na właściwości kompozytów modyfikowanych MMT.

W oparciu o wybrany plan wykonano odpowiednie kompozycje i przebadano ich właściwości mechaniczne. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli poniżej:

Tabela 16. Właściwości mechaniczne kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% Cloiiste Na+ oraz różnymi ilościami PU

Blok	Ilość Cloisite Na+ [%]	Czas mieszania ultradźwiękami [min]	Współczynnik Kc	Energia zerwania przy Kc [kJ/m ²]	Napężenie przy zerwaniu - trójpunktowe zginanie [MPa]	Energia zerwania przy trójpunktowym zginaniu [kJ/m ²]
1	1,00000	-1,00000	2,52	3,64	87,99	16,76
2	0,00000	1,41421	2,39	2,59	94,32	13,21
2	0,00000	-1,41421	3,07	4,53	82,16	8,87
1	1,00000	1,00000	2,5	3,85	74,06	9,91
2	-1,41421	0,00000	2,73	3,49	87,52	10,16
2	0,00000	0,00000	3,07	4,53	78	9,95
1	0,00000	0,00000	2,95	4,88	91,29	13,86
1	-1,00000	-1,00000	2,75	3,8	97,68	15,93
2	1,41421	0,00000	2,61	4,28	83,09	11,72
1	-1,00000	1,00000	2,98	4,35	105,28	18,03

Każdą z wymienionych powyżej właściwości użyto jako zmienną wyjściową w wybranym planie eksperymentu i wygenerowano dla niej płaszczyznę wraz z jej równaniem i oceniono wynik planowanego eksperymentu. Pośród nich wybrano płaszczyzny dwóch zmiennych wyjściowych o najlepszych parametrach i zaprezentowano poniżej. Pozostałe płaszczyzny umieszczono w suplemencie na końcu pracy.

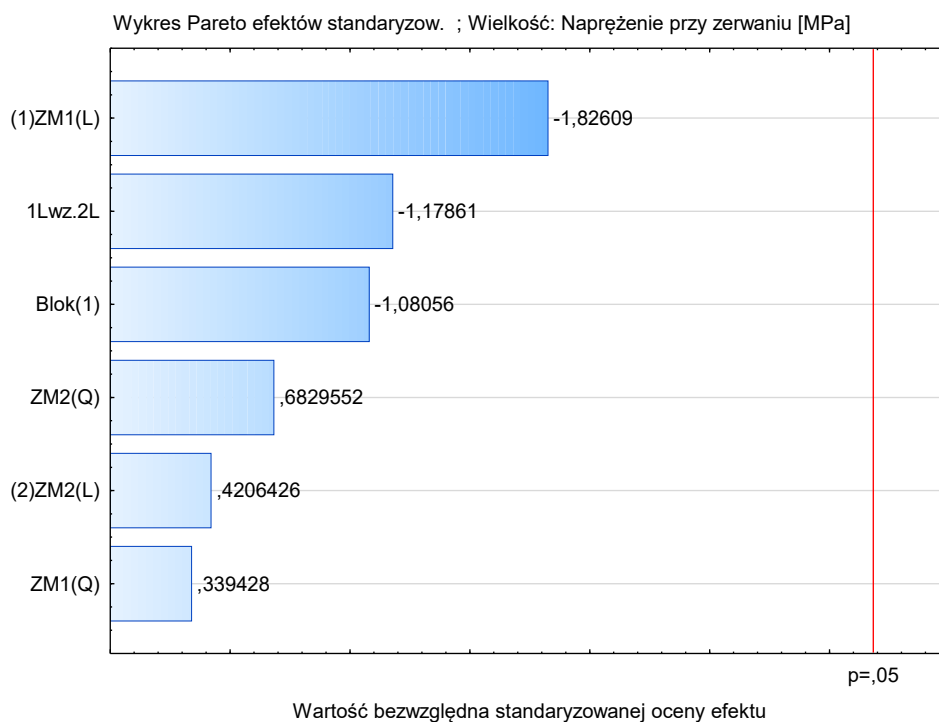


Rysunek 62. Płaszczyzna dopasowana oraz jej rzut na płaszczyznę xy dla naprężenia przy zerwaniu przy trójpunktowym zginaniu kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% Cloisite Na⁺ oraz różnymi ilościami poliuretanu.

Równanie płaszczyzny:

$$F(x, y) = 89.997 - 0.682x + 0.424x^2 + 0.098y + 0.003y^2 - 0.096xy$$

Powyższy rysunek 62 przedstawia płaszczyznę wygenerowaną na podstawie siatki punktów, które odpowiadają danym eksperymentalnym. Funkcja opisująca płaszczyznę widoczna jest w tytule wykresu. Jak można zauważyć płaszczyzna jest wywinięta do góry w dwóch przeciwległych rogach oraz nachylona w dół w kierunku maksimum osi x i y. Na przedstawionym obszarze wykresu nie jest widoczne maksimum oraz minimum funkcji. Współczynnik determinacji określający w jakim stopniu otrzymana funkcja odzwierciedla wyniki otrzymane w sposób doświadczalny jest równy 0,6854 co jest najniższą wartością w porównaniu do poprzednio prezentowanych płaszczyzn. Oznacza to, że ponad 30% danych nie jest tłumaczona przez funkcję regresyjną. Dopasowanie jest zatem słabe. Podobnie jak w przypadku poprzednich kompozycji hybrydowych wykres efektu wpływu zmiennych na badaną właściwość przedstawiony poniżej wskazuje na to, że otrzymany wynik badań nie jest statystycznie istotny. Oznacza to, że oddziaływanie między czasem mieszania, a ilością dodanego modyfikatora nie jest statystycznie istotny dla naprężenia przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania. Żaden z parametrów nie jest blisko granicy poziomu istotności.



Rysunek 63. Wykres przedstawiający wartość bezwzględną standaryzowanej oceny efektu zmiennych wejściowych na naprężenie przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania badanych nanokompozytów hybrydowych.

Wyniki pozostałych przebadanych właściwości mechanicznych przedstawionych w tabeli 16 również nie wykazują istotnych statystycznie wyników. Oznacza to, że badany układ hybrydowy nie odpowiada w znaczący sposób za właściwości mechaniczne nanokompozytów. Istnieje jednak możliwość, że dla badanego układu modyfikatorów może istnieć inna zmienna, która od której zależą właściwości mechaniczne badanych nanokompozytów hybrydowych, a która nie zastała uwzględniona podczas tych badań.

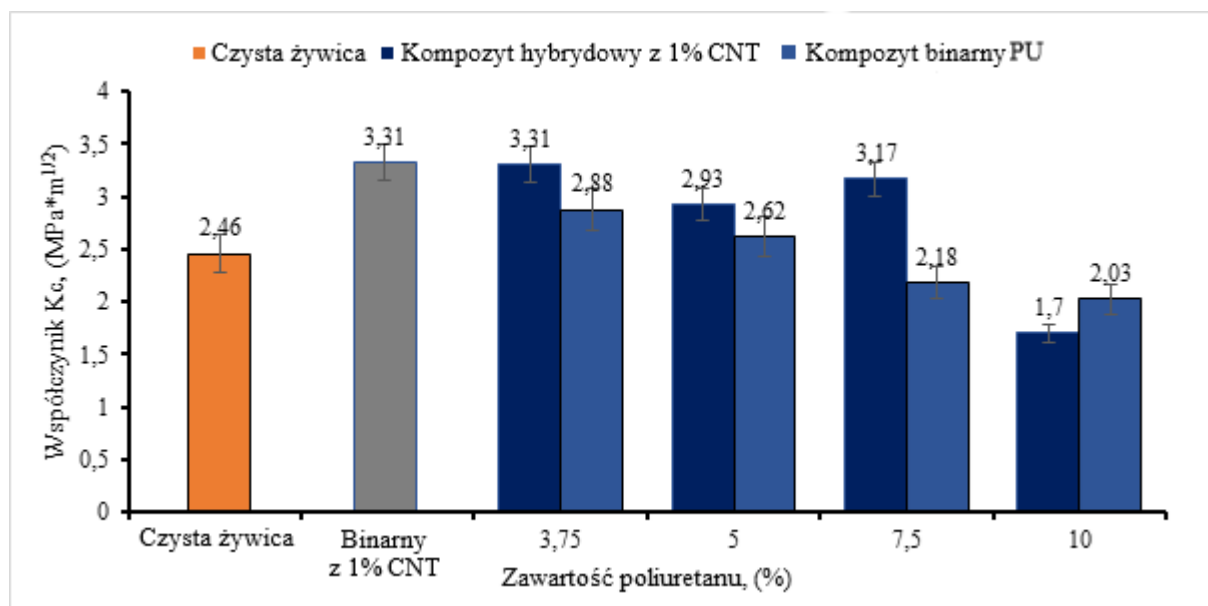
Przeprowadzenie powyższego eksperymentu z użyciem metod statystycznych pozwoliło stwierdzić, że zarówno czas mieszania przy użyciu mieszadła ultradźwiękowego jak i dodatek różnych ilości modyfikatora poliuretanowego nie ma znaczącego wpływu na właściwości mechaniczne nanokompozytów epoksydowych modyfikowanych Cloisite Na+ oraz poliuretanem. W związku z tym bezcelowe jest prowadzenie dalszych badań w tym kierunku. Potwierdza to również, że najprawdopodobniej nie występują oddziaływania między dwoma modyfikatorami które mogłoby wywołać zjawisko synergii. Oba modyfikatory oddziałują wyłącznie z żywicą, ale tym samym nie powodują poprawy właściwości w porównaniu do układów binarnych.

7.2.4. Nanokompozyty modyfikowane 1% CNT i różnymi ilościami poliuretanu

▪ Odporność na propagację pęknięcia

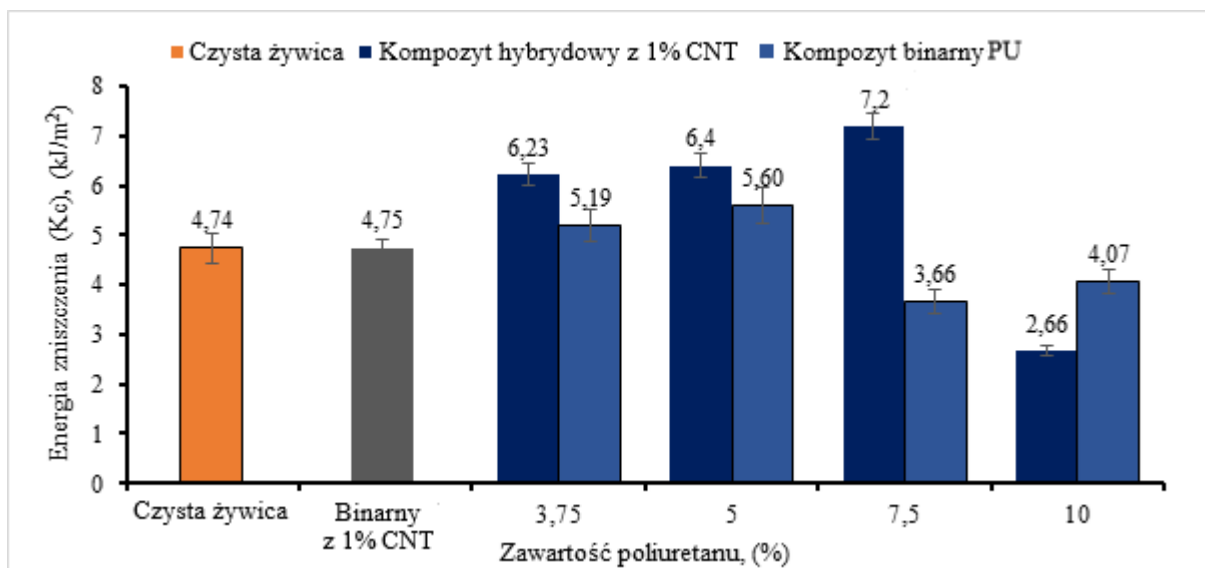
Rysunek 64 przedstawia wpływ dodatku poliuretanu na współczynnik K_C nanokompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT. Widzimy, że kompozyty hybrydowe charakteryzują się wyższym współczynnikiem K_C w porównaniu do binarnych odpowiedników modyfikowanych tylko PU oraz do czystej żywicy epoksydowej. Jedynie dla kompozycji zawierającej 10% poliuretanu ten trend nie jest podtrzymany, co może świadczyć o tym, że taka ilość modyfikatora jest zbyt duża dla tego układu modyfikatorów. Poprawa współczynnika hybryd w stosunku do binarnych kompozytów poliuretanowych wynosi tu od 10% do 45%. Nie odnotowano natomiast poprawy badanej właściwości w stosunku do kompozycji binarnej modyfikowanej tylko nanorurkami węglowymi. W tym przypadku możemy mówić albo o zachowaniu wartości współczynnika na poziomie zbliżonym do

nanokompozytu binarnego, albo o niewielkim jego spadku. Można zatem stwierdzić, że badany układ hybrydowy nie powoduje spektakularnej poprawy badanej właściwości.



Rysunek 64. Współczynnik K_C nanokompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami poliuretanu

Warto jednak zwrócić uwagę na to jak dodatek badanego układu hybrydowego wpływa na energię zniszczenia podczas propagacji pęknięcia. Na poniższym wykresie (rysunek 63) zaprezentowano zatem zależność między ilością poliuretanu dodanego do kompozytów zawierających 1% CNT. Widzimy, że dla kompozytów modyfikowanych poliuretanem w ilości od 3,75% do 7,5% energia ta jest większa w porównaniu zarówno do binarnych kompozytów modyfikowanych poliuretanem jak i binarnego nanokompozytu modyfikowanego 1% CNT. Możemy zauważyć stopniowy wzrost energii jaką można działać na kompozyt zanim ulegnie on zniszczeniu wraz ze wzrostem ilości dodanego poliuretanu. Maksimum zostaje osiągnięte dla próbki modyfikowanej 7,5% poliuretanu. Dla tego kompozytu wartość energii jest dwukrotnie większa w porównaniu do energii próbki modyfikowanej tylko samym poliuretanem. W porównaniu do nanokompozytu modyfikowanego tylko 1% CNT poprawa wynosi ok. 50%. W przypadku kompozycji modyfikowanych mniejszą ilością (3,75% lub 5%) poliuretanu poprawa wynosi odpowiednio 15 lub 20% w porównaniu do kompozytów z poliuretanem i ok. 30% w porównaniu do kompozytu modyfikowanego samym CNT.

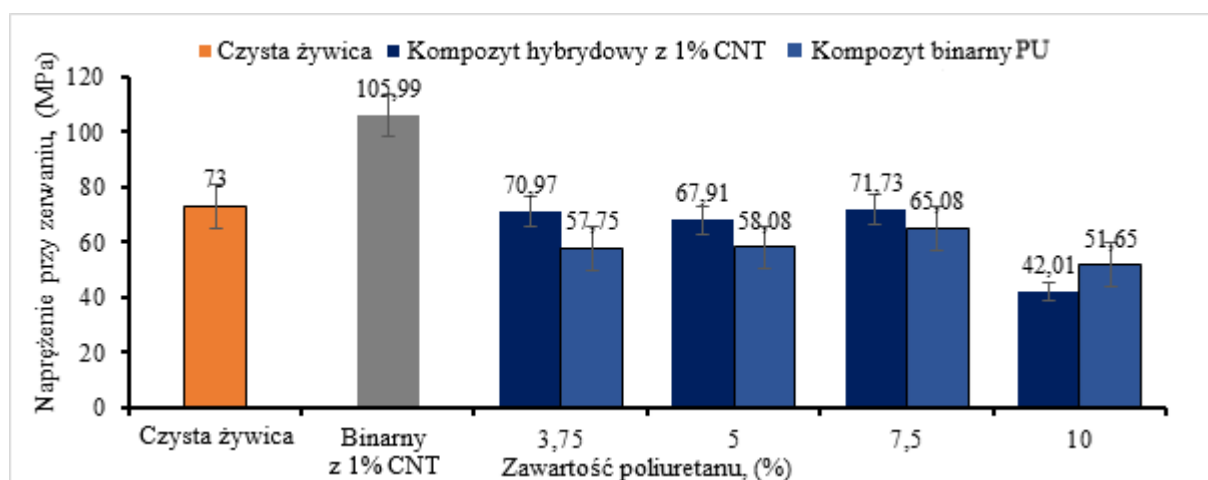


Rysunek 65. Energia zerwania podczas propagacji pęknięcia kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami poliuretanu

Na podstawie powyższych danych można stwierdzić, że pomimo braku znaczącego wzrostu współczynnika K_C układ hybrydowy PU/CNT ma pozytywny wpływ na odporność materiału na propagację pęknięcia z racji na znaczny wzrost energii zerwania. Zastosowany układ pozwala na pochłonięcie większej energii, a co za tym idzie na większe odkształcenie zanim dojdzie do zniszczenia materiału. Kompozycją, która posiada najlepsze właściwości jest ta modyfikowana 7,5% PU i 1% CNT. Pomimo niewielkiego spadku współczynnika K_C w porównaniu do kompozytu binarnego, wzrost energii jaką można działać na materiał wyniósł ok. 50%. Dodatek poliuretanu w ilości 10% powoduje nagły spadek badanej właściwości.

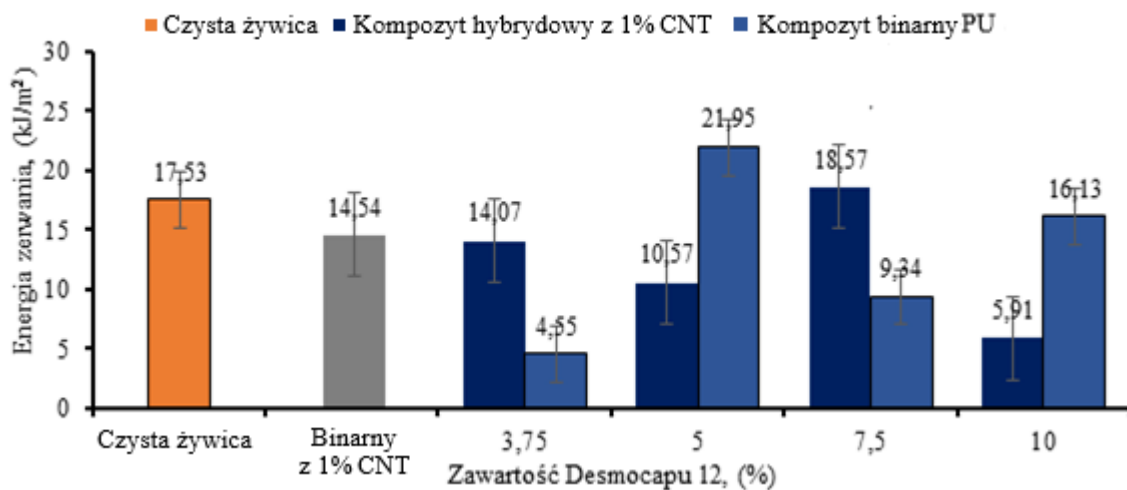
▪ Wytrzymałość na trójpunktowe zginanie

Rysunek 66 przedstawia naprężenie przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania hybrydowych nanokompozytów epoksydowych. Możemy zaobserwować, że dodatek poliuretanu powoduje spadek naprężenia potrzebnego do zniszczenia próbki i niezależnie od ilości dodanego poliuretanu otrzymane naprężenie jest na zbliżonym poziomie z wyjątkiem kompozycji modyfikowanej 10% PU. W porównaniu do odpowiadających wyżej omawianym kompozytom binarnym modyfikowanym tylko PU naprężenie ulega niewielkiemu wzrostowi co możemy przypisać działaniu obecnych w hybrydzie nanocząstek węglowych. Mniejsze wartości naprężenia nanokompozytów hybrydowych może być dowodem na uelastyczniające działanie modyfikatora poliuretanowego.



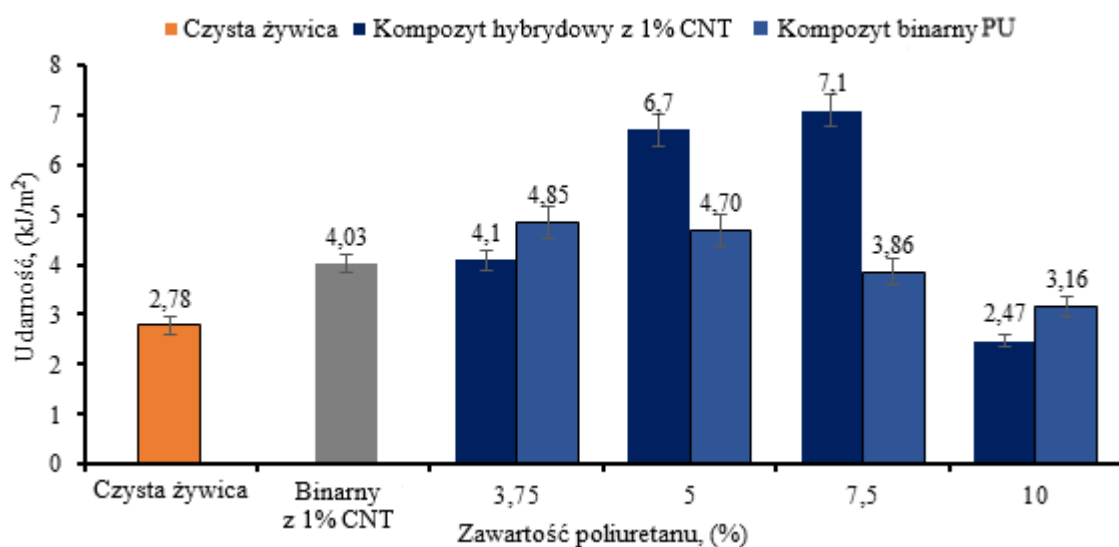
Rysunek 66. Naprężenie przy zerwaniu kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami poliuretanu

Większe rozbieżności między poszczególnymi kompozycjami są widoczne w przypadku energii zniszczenia próbki podczas trójpunktowego zginania (patrz rysunek 67). O ile w przypadku kompozytów binarnych modyfikowanych poliuretanem największą energią charakteryzowała się próbka modyfikowana 5% PU, to w przypadku kompozycji hybrydowych najwyższą energię zerwania posiada nanokompozyt posiadający 7,5% PU. Energia zerwania tej próbki jest większa w porównaniu do obydwu próbek odniesienia jak i jest porównywalna do energii, którą charakteryzuje się czysta żywica. Jest ona jednak niższa od próbki binarnej zawierającej 5% poliuretanu. Możemy zauważyć, że cała seria kompozycji hybrydowych charakteryzuje się mniejszymi wahaniami energii zerwania między poszczególnymi kompozycjami w porównaniu do serii binarnej modyfikowanej tylko poliuretanem. Może być to spowodowane wpływem modyfikatora CNT. CNT jako modyfikator sztywny może powodować zmniejszenie uplastyczniającego wpływu poliuretanu. Dzięki temu kompozyty stają się sztywniejsze co za tym idzie energia zerwania może ulec stabilizacji.



Rysunek 67. Energia zerwania kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami poliuretanu

▪ Udarność



Rysunek 68. Udarność kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami poliuretanu

Powyższy wykres przedstawia zależność udarności badanego materiału od ilości dodanego modyfikatora poliuretanowego. Wraz ze wzrostem ilości poliuretanu rośnie udarność nanokompozytów aż do maksimum, które jest osiągnięte dla kompozycji modyfikowanej 7,5% poliuretanu i 1% CNT. Zarówno ta kompozycja jak i zawierająca 5% modyfikatora poliuretanowego charakteryzuje się poprawioną udarnością w porównaniu do obu binarnych odpowiedników. Udarność kompozycji zawierającej 7,5% PU i 1% CNT jest o 80% wyższa w porównaniu do kompozytu modyfikowanego poliuretanem i tego modyfikowanego samym CNT. Warto zauważyć, że w przypadku nanokompozytów hybrydowych następuje odwrócenie

trendu jakim charakteryzowały się kompozycje binarne. W kompozytach epoksydowych modyfikowanych tylko poliuretanem udarność maleje wraz ze wzrostem ilości dodanego poliuretanu. W przypadku nanokompozytów hybrydowych udarność rośnie wraz ze wzrostem ilości poliuretanu. Wyjątkiem jest kompozycja zawierająca 10% PU, a tak gwałtowny spadek udarności dla tej kompozycji oznacza, że przekroczono granicę, przy której poliuretan wpływa korzystnie na właściwości mechaniczne.

Analizując wszystkie trzy przedstawione powyżej właściwości mechaniczne można stwierdzić, że układ hybrydowy PU/CNT bardzo korzystnie wpływa na odporność materiału na propagację pęknięcia. Dzieje się tak zarówno w przypadku, gdy siła rośnie gwałtownie (udarność) jak i wtedy, gdy wzrost siły jest stopniowy (Kc). Nanokompozyty hybrydowe są w stanie przyjąć większą energię zanim pęknięcie znajdujące się na materiale zacznie się rozszerzać i spowoduje destrukcję materiału. Najlepszymi właściwościami pod tym względem charakteryzuje się kompozycja modyfikowana 1% CNT i 7,5% PU. Również kompozycje zawierające mniejszą ilość poliuretanu posiadają poprawione właściwości.

▪ Termograwimetria

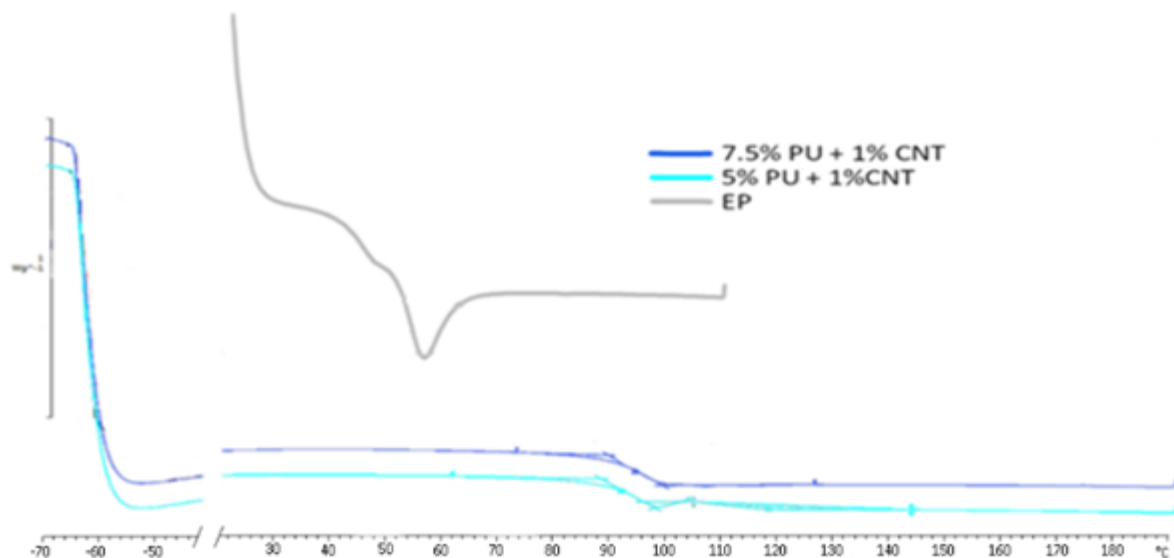
Tabela 17 Temperatry rozkładu kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami poliuretanu

Kompozycja	Stabilność termiczna [°C]	Temperatura pierwszego piku [°C]	Temperatura drugiego piku [°C]
czysta żywica Epidian 52	192	199	357
7,5% PU + 1% CNT	208	231	363
5% PU + 1% CNT	201	226	363

Do określenia stabilności termicznej, rozkładu i degradacji kompozytów epoksydowych wykorzystano analizę termograwimetryczną (TGA). Przeprowadzono analizę dwóch kompozycji o największej poprawie właściwości mechanicznych. Analogicznie do analiz dotyczących kompozytów binarnych odporność cieplną próbek określono jako temperaturę, w której dochodzi do 5% ubytku masy. Czysta żywica epoksydowa charakteryzuje się dwoma etapami rozkładu, których maksima wypadają w temperaturach 199°C i 331°C. Jej odporność termiczna wynosi 192°C, a rozkład termiczny przebiega dwuetapowo. Obie mieszanki hybrydowe modyfikowane PU/CNT rozpoczynają etap rozkładu w temperaturze ok. 205°C, czyli o kilka stopni wyższej od czystej żywicy Epidian 52. Kompozyty hybrydowe również charakteryzują się dwuetapowym procesem rozkładu. Temperatura pierwszego etapu rozkładu jest wyższa o ok. 30°C. Etap drugi, w którym dochodzi do rozkładu największej ilości badanej

próbki jest zbliżona do temperatury, w której zachodzi destrukcja czystej żywicy. Odpowiednie temperatury rozkładu kompozytów epoksydowych zawierających nanonapełniacze i PU zestawiono w tabeli.

▪ DSC

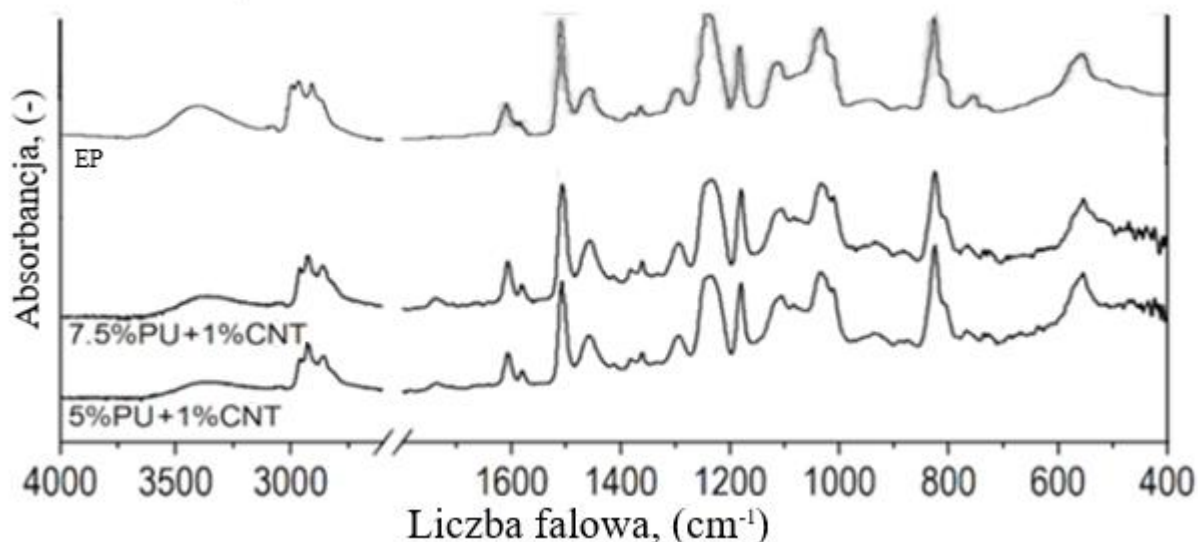


Rysunek 69. Termogramy DSC hybrydowych kompozytów epoksydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami PU

Powyższy rysunek przedstawia termogramy DSC wybranych kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami poliuretanu (dolna część rysunku 67). Przedstawiono także termogram czystej żywicy epoksydowej (górną krzywą). Jak możemy zauważyć czysta żywica charakteryzuje się temperaturą zeszklenia na poziomie 55°C. Przemianę tę uwidacznia endotermiczny pik. W przypadku nanokompozytów hybrydowych widzimy przesunięcie analogicznego pik w kierunku wyższych temperatur. W przypadku nanokompozytów modyfikowanych 5% i 7,5% poliuretanu temperatura zeszklenia jest niemal identyczna i wynosi ok. 96°C. Na termogramach widoczne jest także plateau. Temperatura, w której rozpoczyna się plateau termogramu zostaje przesunięta w kierunku niższych temperatur. Dla czystej żywicy Epidian 52 plateau rozpoczyna się w okolicach 30°C. W przypadku obu kompozycji hybrydowych temperatura ta przesunięta jest w okolice 54°C. Oznacza to, że kompozyty hybrydowe charakteryzują się szerszym zakresem użytkowania w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej. Można stwierdzić, że oba modyfikatory zadziałały w tym przypadku na dwa różne sposoby. Dodatek PU przyczynił się do przesunięcia temperatury początku plateau, zaś CNT do podniesienia temperatury zeszklenia.

- **Fourierowska Spektroskopia w podczerwieni**

Spektroskopia FTIR została wykorzystana w celu określenia mechanizmu modyfikacji matrycy żywicy epoksydowej poliuretanem i CNT. Widma FTIR żywicy epoksydowej (górny spektrogram) porównano z widmami FTIR wybranych kompozytów epoksydowych zawierających modyfikatory w ilościach warunkujących poprawienie właściwości mechanicznych użytej matrycy.



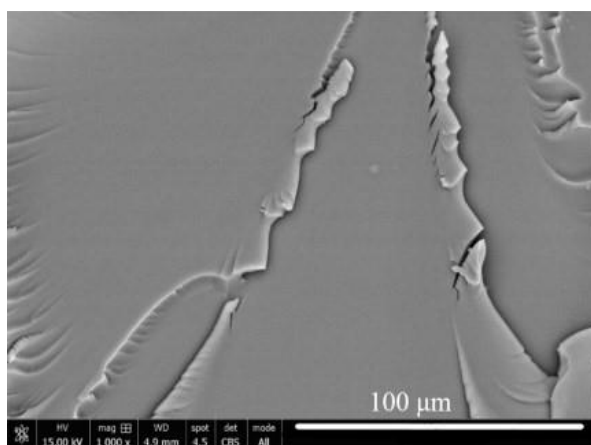
Rysunek 70. Spektrogramy FTIR hybrydowych kompozytów epoksydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami PU

Jak widać, na wszystkich widmach występują piki o podobnej intensywności. Pochodzą one z drgań grup charakterystycznych dla żywicy epoksydowej, a częstotliwości grupowe mają identyczne wartości. Na wszystkich spektrogramach możemy zidentyfikować drgania rozciągające grup CH w CH₂ i C-H układów alifatycznych i aromatycznych występujące w zakresie 2985-2870 cm⁻¹ a zidentyfikowane piki mają taką samą powierzchnię. Widzimy również podobną intensywność pasm w zakresie 1608 cm⁻¹ (pochodzących od rozciągających drgań C=C) oraz przy liczbie falowej 1509 cm⁻¹ (rozciągające C-C) pierścieni aromatycznych. Przy 1036 cm⁻¹ zauważamy sygnał pochodzący od rozciągających drgań C-O-C grup eterowych. Następnie przy liczbie falowej 770 cm⁻¹ mamy mały pik wskazujący na drgania deformacyjne grup CH₂. Zauważamy jednak pewne pasma o różnej intensywności lub zanikające w próbkach zawierających modyfikatory. Różnice te zauważamy przy trzech pikach pochodzących od drgań rozciągających grup O-H (3300 cm⁻¹) i w mniejszym stopniu, grup oksiranowych przy liczbie falowej (900 cm⁻¹ i 840 cm⁻¹), charakterystycznych dla czystej żywicy epoksydowej. W przypadku hybrydowych nanokompozytów możemy zaobserwować,

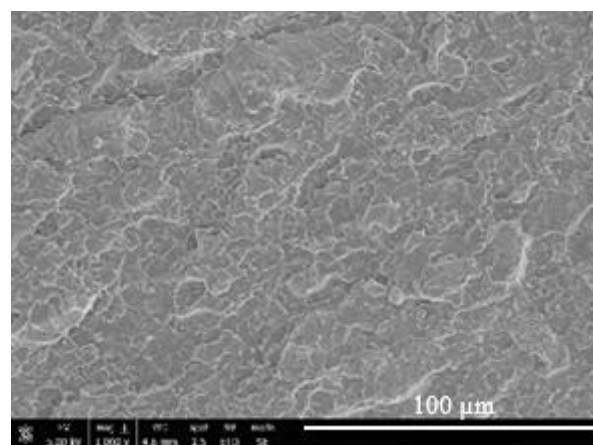
że powierzchnia pików pochodzących od drgań rozciągających grup O-H jest mniejsza niż dla kompozytów zawierających modyfikatory PU/CNT. Obie hybrydy CNT/PU (rysunek 67) charakteryzują się mniejszą powierzchnią pików pochodzących z drgań grup O-H. Może to świadczyć o korzystnym oddziaływaniu grup hydroksylowych żywicy epoksydowej ze stosowanymi modyfikatorami. Powierzchnia powyższego pików wydaje się być korzystnie najmniejsza dla nanokompozytu zawierającego 7,5% PU. Wskazuje to, że dodatek 1% CNT i 7,5% PU spowodował największą interakcje z grupami O-H. Zatem przyjęto tę ilość jako optymalną ilość tego polimerycznego modyfikatora. Ponadto można zaobserwować, że po połączeniu tych dwóch modyfikatorów nie następuje spadek ilości oddziaływań między modyfikatorami, a matrycą. Potwierdzone interakcje między żywicą epoksydową a modyfikatorami tłumaczą poprawę oznaczonych właściwości mechanicznych żywicy epoksydowej, ale także pozwalają określić mechanizm działania modyfikatorów na matrycę polimerową.

▪ Mikroskopia elektronowa

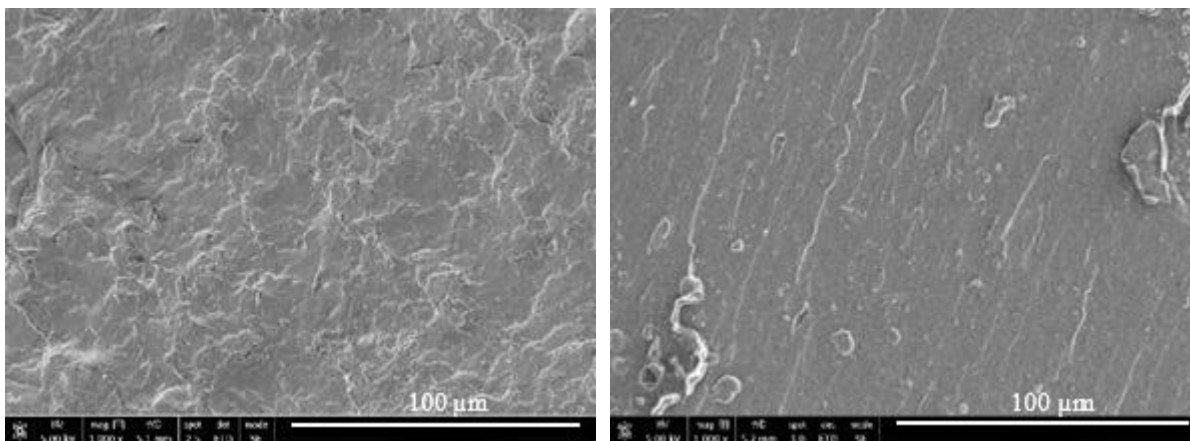
Obrazy SEM niemodyfikowanej matrycy epoksydowej i jej kompozytów pokazano na rysunku 71. Obraz SEM niemodyfikowanej utwardzonej żywicy epoksydowej pokazał gładką powierzchnię pęknięcia z falistymi obszarami przypominającymi rzeki, typowymi dla kruchych polimerów termoutwardzalnych. Jednak nanokompozyty na bazie nanorurek węglowych pokazują pochodzącą od CNT szorstką powierzchnię jego aglomeratów poprzedzielanych falistymi obszarami pochodzącymi z kruchej żywicy epoksydowej oraz elastycznego PU. Nanokompozyty mając więc charakterystyczną dla nich strukturę materiału z rusztowaniem zbudowanym z nanorurek.



a) Czysta żywica Epidian 52



b) 5% poliuretanu +1% CNT



c) 7,5% poliuretanu +1% CNT

d) 10% poliuretanu +1% CNT

Rysunek 71. Zdjęcia SEM żywicy epoksydowej i jej kompozytów modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami poliuretanu

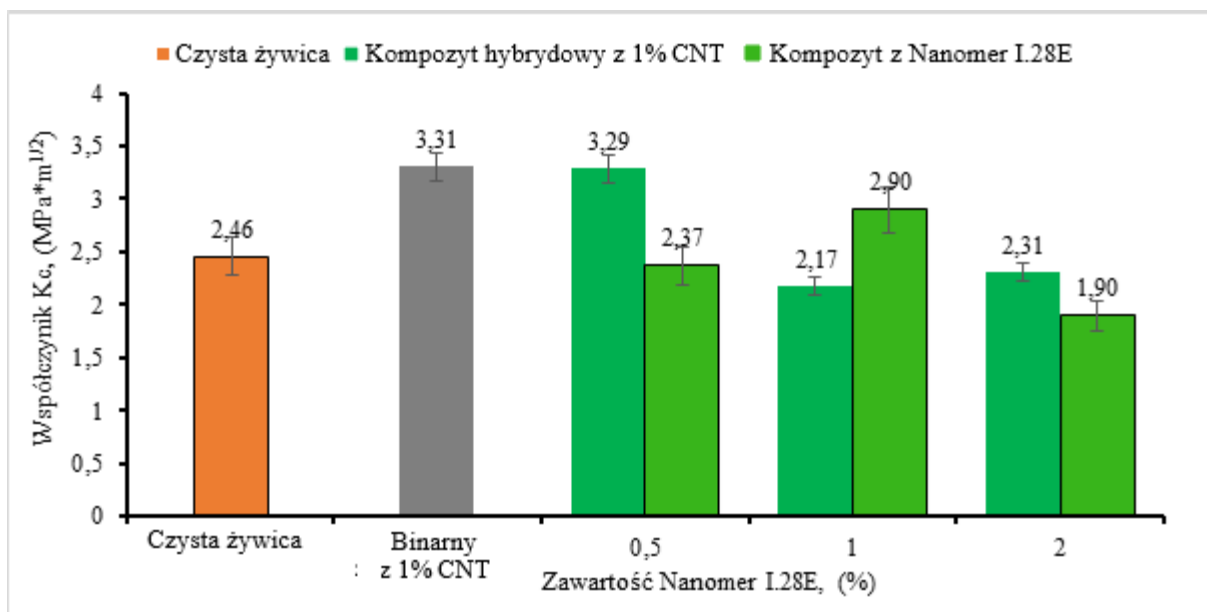
Na uwagę zasługuje fakt, że im więcej zastosowano do modyfikacji poliuretanu (PU) tym bardziej rozsunięte są szorstkie obszary zidentyfikowane jako pochodzące od stosowanych nanorurek. Omawiane zjawisko ma miejsce jedynie w dwóch nanokompozytach z 5% i 7,5% Desmocapu 12. Dodatek 10% PU powoduje już zanik omawianych szorstkich obszarów i o ile są one równomiernie rozłożone w całej obj. Próbek zawierających 5% i 7,5% PU o tyle w próbce zawierającej 10% PU widzimy nierównomiernie rozłożone aglomeraty CNT (lewy dolny o prawy górny róg zdjęcia). Oraz różnej wielkości obszary plastycznego odkształcenia, które pochodzą prawdopodobnie od samego PU tworzącego zatopione w Epidianie 52 addukty.

Patrząc na zdjęcia można było spodziewać się, że najlepsze właściwości mechaniczne posiadają dwa spośród hybrydowych nanokompozytów tj. zawierające 5% i 7,5% PU co zastało udowodnione w rozdziale prezentującym oznaczone właściwości mechaniczne tych hybryd.

7.2.5. Nanokompozyty modyfikowane 1% CNT i różnymi ilościami Nanomer I.28E

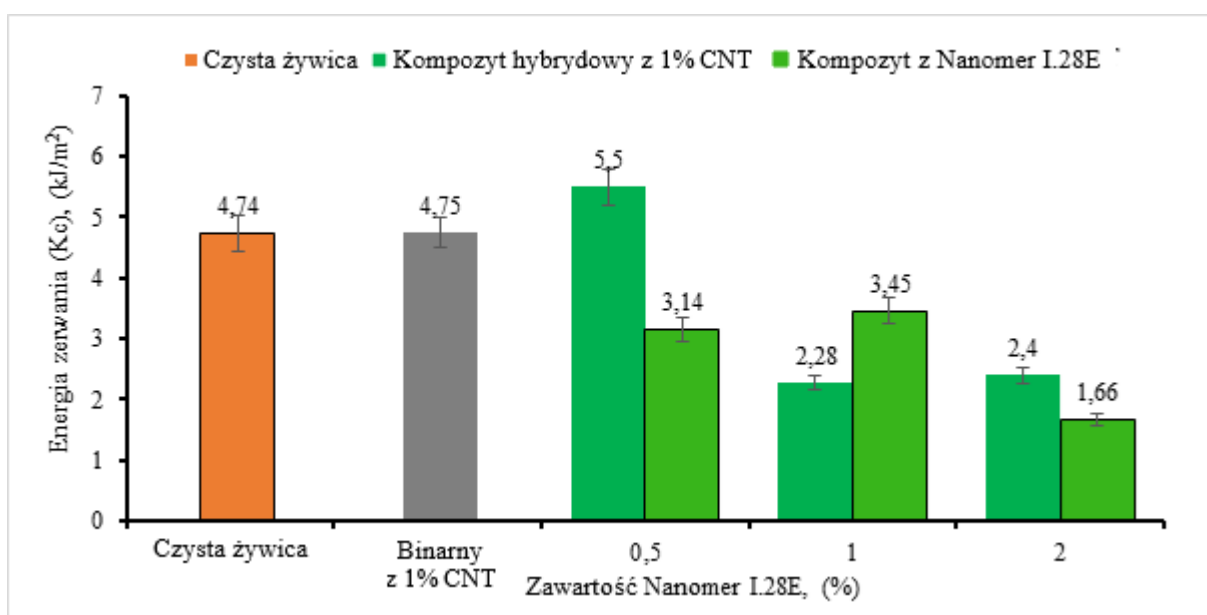
▪ Odporność na propagację pęknięcia

Rysunek 72 przedstawia wpływ dodatku montmorylonitu (Nanomer I.28E) na współczynnik K_C nanokompozytów modyfikowanych jednocześnie 1% CNT. Można zauważyć, że kompozyty hybrydowe charakteryzują się spadkiem wartości współczynnika K_C wraz ze wzrostem ilości dodawanego montmorylonitu (MMT). Jednak wartość K_C kompozytu zawierającego 0,5% MMT jest podobna do wartości nanokompozytu modyfikowanego jedynie CNT.



Rysunek 72. Współczynnik K_C nanokompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami montmorylonitu Nanomer I.28E

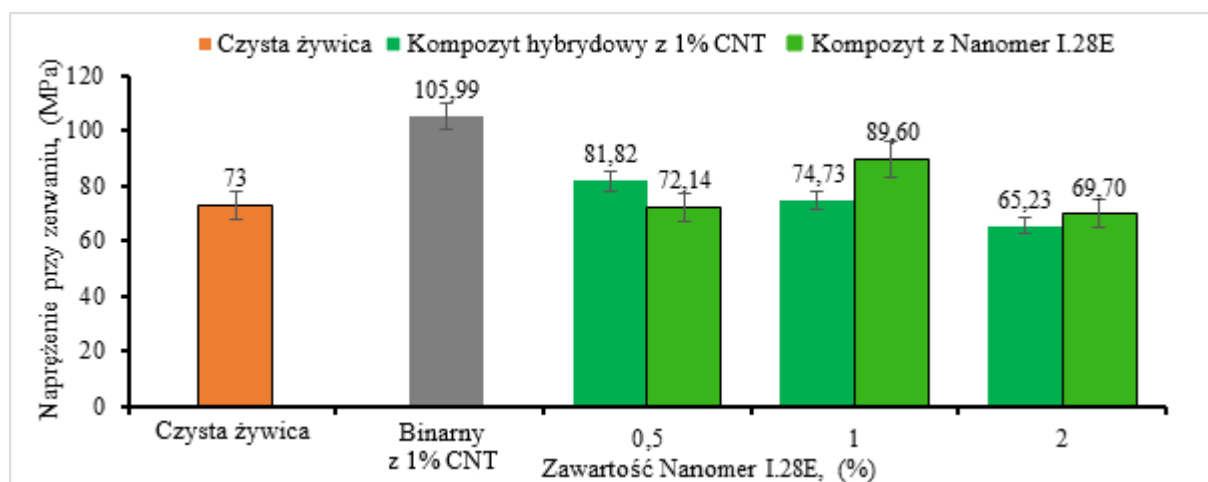
Podobną zależność odnotowano również w przypadku energii zerwania związanej z K_C . Poprawę odnotowano jedynie dla kompozytu zawierającego 0,5% Nanomeru I.28E, co stanowi ok. 15% w stosunku do czystej żywicy i nanokompozytu modyfikowanego wyłącznie 1% CNT. W przypadku nanokompozytu binarnego modyfikowanego tylko Nanomer I.28E poprawa wyniosła 75%. Kompozycje modyfikowane większą ilością Nanomeru I.28E mają niższą energię zerwania niż próbka odniesienia modyfikowana CNT.



Rysunek 73. Energia zerwania nanokompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami montmorylonitu Nanomer I.28E

▪ Wytrzymałość na trójpunktowe zginanie

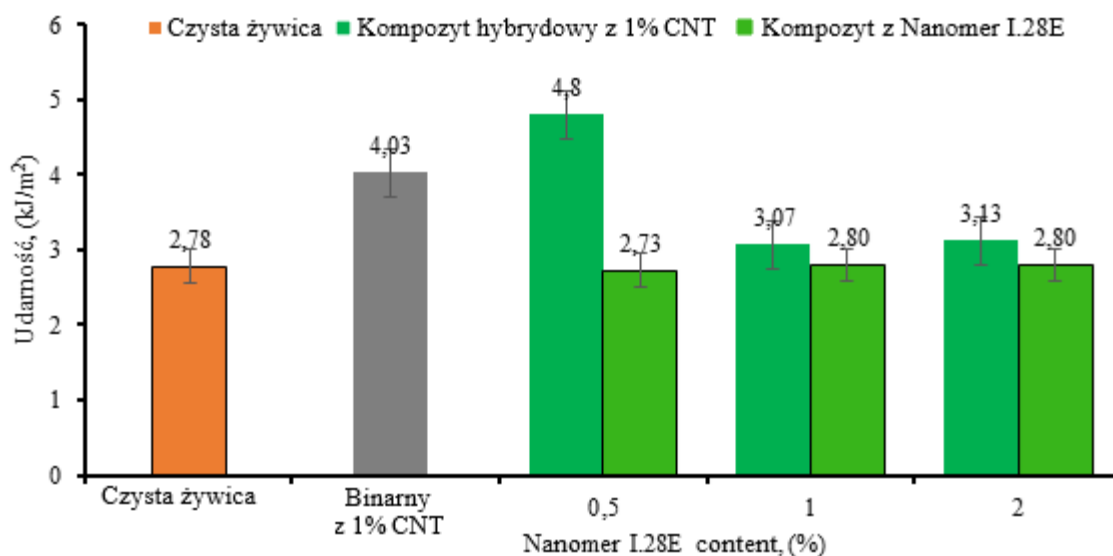
Rysunek 74 przedstawia naprężenie przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania hybrydowych nanokompozytów epoksydowych. Możemy zaobserwować, że dodatek modyfikowanego montmorylonitu powoduje spadek naprężenia potrzebnego do zniszczenia próbki. Wraz ze wzrostem ilości dodanego modyfikatora spada naprężenie. W porównaniu do odpowiadających kompozytów binarnych modyfikowanych samym Nanomerem I.28E wzrost odnotowano tylko w przypadku kompozycji zawierającej 0,5% MMT. Dla pozostałych nanokompozytów odnotowano spadek badanej właściwości w porównaniu do obu kompozytów odniesienia.



Rysunek 74. Naprężenie przy zerwaniu nanokompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami montmorylonitu Nanomer I.28E

▪ Udarność

Poniższy wykres przedstawia zależność udarności badanego materiału od ilości dodanego modyfikatora glinokrzemianowego. Po początkowym wzroście odnotowujemy spadek udarności wraz ze wzrostem ilości modyfikatora, a następnie ustabilizowanie wartości na podobnym poziomie. Jedynie kompozycja zawierająca 0,5% modyfikatora Nanomer I.28E charakteryzuje się poprawioną udarnością w porównaniu do obu binarnych odpowiedników. Udarność tej kompozycji jest o 75% wyższa w porównaniu do kompozytu modyfikowanego tylko Nanomerem I.28E i o 20% w porównaniu tego modyfikowanego CNT.



Rysunek 75. Udamność nanokompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami montmorylonitu Nanomer I.28E

Analizując wszystkie trzy przedstawione powyżej właściwości mechaniczne można stwierdzić, że układ hybrydowy CNT/Nanomer I.28E korzystnie wpływa na odporność materiału na propagację pęknięcia przy minimalnej ilości dodanego montmorylonitu. Dzieje się tak zarówno w przypadku, gdy siła rośnie gwałtownie (udarność) jak i wtedy, gdy wzrost siły jest stopniowy (Kc). Nanokompozyty hybrydowe są w stanie przyjąć większą energię zanim pęknięcie znajdujące się na materiale zacznie się rozszerzać i spowoduje destrukcję materiału. Najlepszymi właściwościami pod tym względem charakteryzuje się kompozycja modyfikowana 1% CNT i 0,5% Nanomeru I.28E. Niestety wraz ze wzrostem ilości montmorylonitu właściwości ulegają pogorszeniu i osiągają poziom zbliżony lub niższy od ich binarnych odpowiedników.

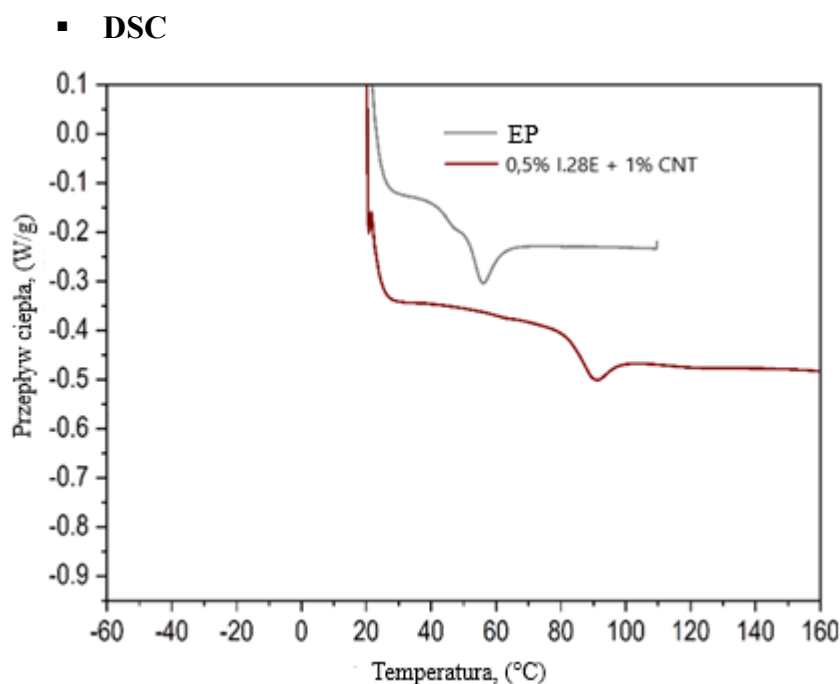
▪ Termogravimetria

Tabela 18 Temperatury rozkładu kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i Nanomerem I.28E

Kompozycja	Stabilność termiczna [°C]	Temperatura pierwszego piku [°C]	Temperatura drugiego piku [°C]
Epidian 52	192	199	357
0,5% Nanomer I.28E + 1% CNT	272	222	359

Analogicznie do poprzednio przeprowadzonych badań hybrydowych nanokompozytów również dla kompozytów hybrydowych określono stabilność termiczną, rozkładu i degradacji

kompozytów epoksydowych z wykorzystaniem analizy termogravimetrycznej (TGA). Przeprowadzono analizę jedynej kompozycji, która wykazała istotną poprawę właściwości mechanicznych. Odporność cieplną próbek określono (jak poprzednio) jako temperaturę, w której dochodzi do ubytku 5% masy. Odczytane z termogramów charakterystyczne temperatury rozkładu analizowanych próbek zestawiono w tabeli 18. Jak już wspomniano czysta żywica epoksydowa charakteryzuje się dwoma etapami rozkładu których maksima wypadają w temperaturach 199°C i 331°C. Jej odporność termiczna wynosi 192°C. Pierwszy etap rozkładu nanokompozytu hybrydowego modyfikowanego Nanomer I.28E/CNT rozpoczyna się natomiast w temperaturze ok. 272 °C, czyli o kilkadziesiąt stopni wyższej od czystej żywicy Epidian 52. Kompozyt hybrydowy charakteryzuje się również dwuetapowym procesem rozkładu. Różni się jednak tym od czystej żywicy Epidian 52 tym, że pierwszy etap charakteryzuje się znacznie bardziej wypłaszczonym pikiem niż czysta żywica. Temperatura pierwszego etapu rozkładu została zatem podniesiona o ok. 20° C. Etap drugi w którym dochodzi do rozkładu największej ilości badanej próbki jest zbliżona do temperatury, w której pik osiąga czysta żywica.



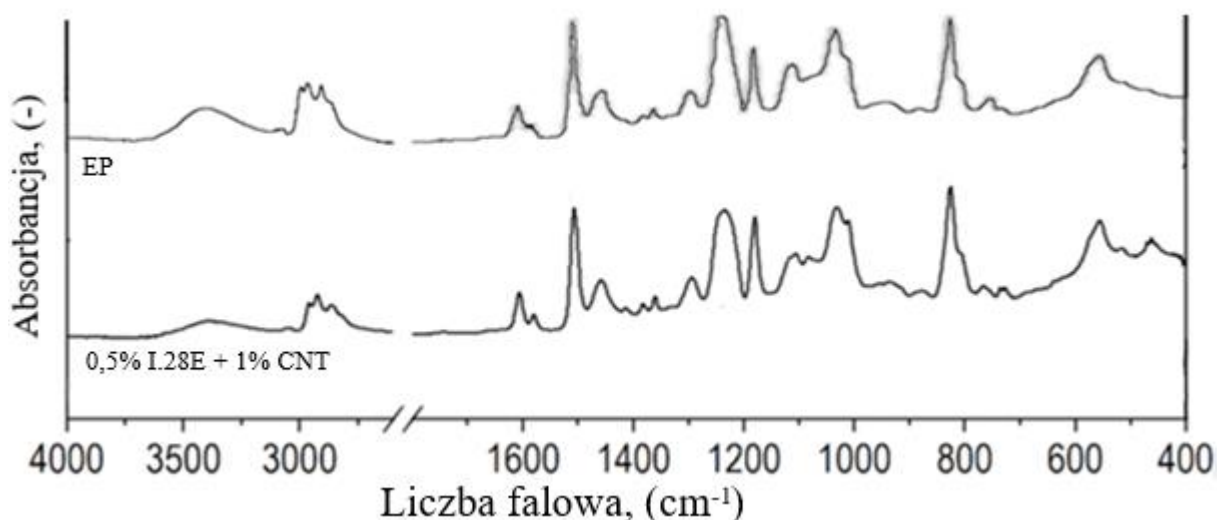
Rysunek 76. Termogramy DSC hybrydowych kompozytów epoksydowych modyfikowanych 1% CNT i Nanomerem I.28E

Powyższy wykres przedstawia termogram DSC kompozytu hybrydowego modyfikowanego 1% CNT i 0,5% I.28E. Jest to nanokompozyt trójskładnikowy, który wykazał poprawę właściwości mechanicznych. Termogram ten zestawiono z krzywą termiczną czystej

żywicy epoksydowej. Jak możemy zauważyć czysta żywica charakteryzuje się temperaturą zeszklenia na poziomie 55°C. Przemiana ta została wyznaczona z pierwszego na termogramie pikę endotermicznego. W przypadku nanokompozytu hybrydowego widzimy przesunięcie tego pikę w kierunku wyższych temperatur tj. do ok. 92°C. Na obu termogramach mamy charakterystyczne temperatury w których rozpoczyna się plateau termogramu nie zostaje przesunięta w istotny sposób. Dla czystej żywicy Epidian 52 i kompozytu hybrydowego plateau rozpoczyna się w okolicach 30°C. Oznacza to, że kompozyty hybrydowe charakteryzują się szerszym zakresem użytkowania w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej. Można stwierdzić, że oba modyfikatory zadziałały w podobny sposób. Dodatek Nanomer I.28E i CNT skutkowało podniesieniem wartości temperatury zeszklenia.

▪ **Fourierowska Spektroskopia w podczerwieni**

Analogicznie do poprzednich badań zastosowanie spektroskopii FTIR miało na celu określenie mechanizmu modyfikacji matrycy żywicy epoksydowej dwoma nanonapełniaczami tj. CNT i Nanomerem I.28E.

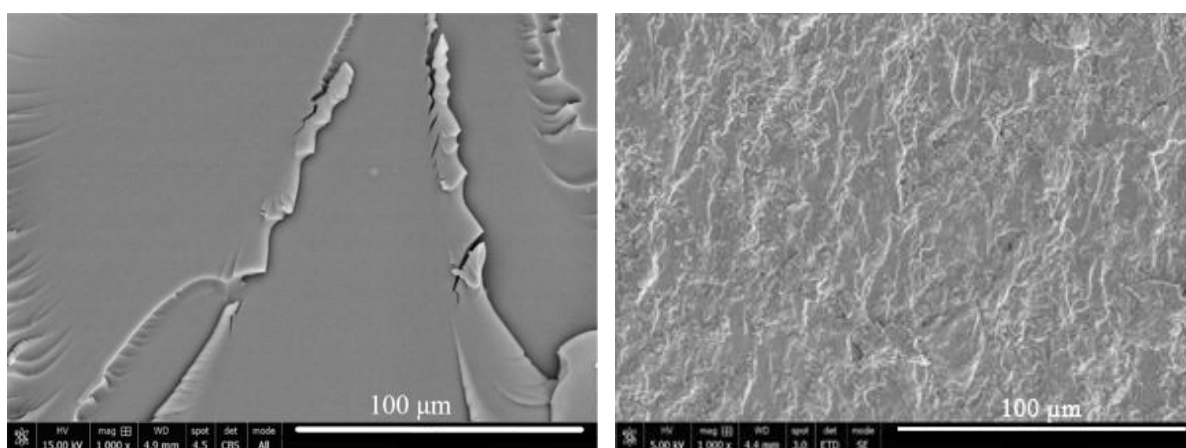


Rysunek 77. Spektrogramy FTIR hybrydowych kompozytów epoksydowych modyfikowanych 1% CNT i Nanomerem I.28E

Jak widać, na obydwu widmach występują piki charakteryzujące się podobną intensywnością. Pochodzą one z drgań grup funkcyjnych charakterystycznych dla żywicy epoksydowej, a częstości grupowe mają identyczne wartości. Na wszystkich spektrogramach możemy zidentyfikować drgania rozciągające grup CH w CH₂ i C-H układów alifatycznych i aromatycznych występujące w zakresie 2985-2870 cm⁻¹. Widzimy również podobną intensywność pasm w zakresie 1608 cm⁻¹ (pochodzących od rozciągających drgań C=C) oraz przy liczbie falowej 1509 cm⁻¹ (rozciągające C-C) pierścieni aromatycznych. Przy 1036 cm⁻¹

zauważamy sygnał pochodzący od rozciągających drgań C-O-C grup eterowych. Następnie przy liczbie falowej 770 cm^{-1} mamy mały pik wskazujący na drgania odkształcające grup CH_2 . Zauważamy jednak różnice przy pikach pochodzących od rozciągających drgań grup O-H (3300 cm^{-1}) i, w mniejszym stopniu, grup oksiranowych (900 cm^{-1} i 840 cm^{-1}), charakterystycznych dla czystej żywicy epoksydowej. Na spektrogramach obserwujemy również redukcję intensywności pików odpowiadających grupom epoksydowym. Może to sugerować interakcję między charakterystycznymi grupami matrycy epoksydowej, a nanonapełniaczami. W przypadku hybrydowego nanokompozytu możemy zaobserwować, że drgania grup O-H są niższe dla mieszaniny Nanomer I.28E /CNT. Drgania grup O-H dla kompozytu zawierającego 0,5% Nanomeru I.28E i 1% CNT są znacznie niższe w porównaniu do czystej matrycy epoksydowej i kompozytu binarnego modyfikowanego 0,5% Nanomeru I.28E.

▪ Mikroskopia elektronowa



Czysta żywica Epidian 52

0,5% Nanomer I.28E + 1% CNT

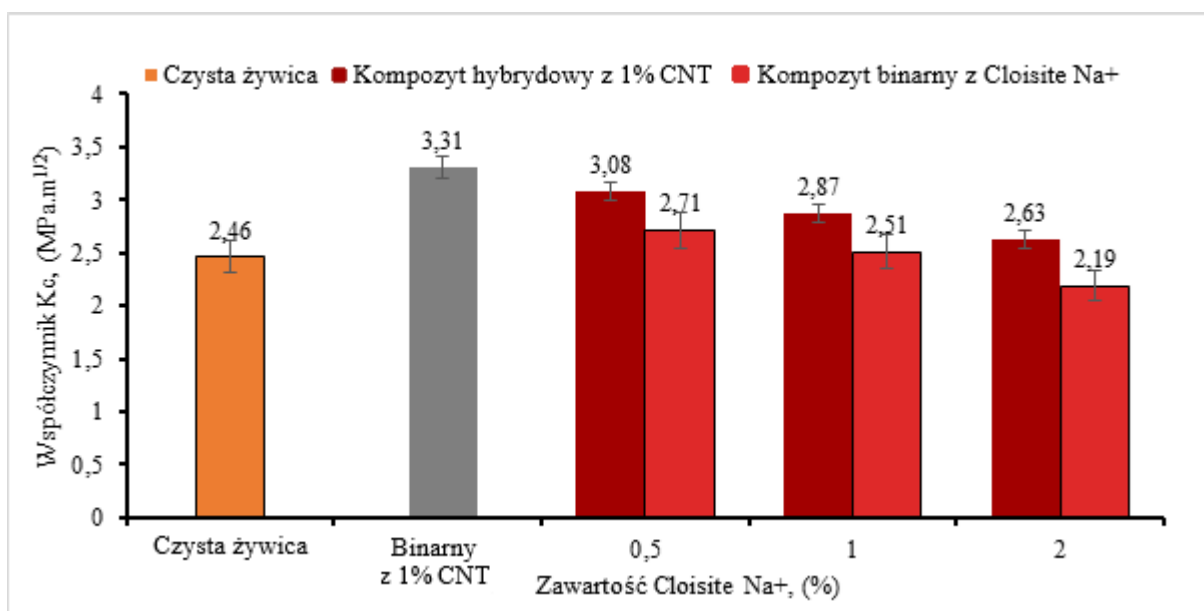
Rysunek 78. Zdjęcia SEM żywicy epoksydowej i jej kompozytów modyfikowanych 1% CNT i Nanomerem I.28E

Obrazy SEM czystej matrycy epoksydowej i wytypowanego do dalszych badań hybrydowego nanokompozytu pokazano na rysunku 78. Nanokompozyty na bazie nanorurek węglowych pokazują falistą i szorstką powierzchnię z odkształceniami plastycznymi. Nanokompozyty na bazie nanorurek węglowych pokazują pochodzącą od CNT szorstką powierzchnię jego aglomeratów poprzedzielanych falistymi obszarami pochodzącymi z kruchej żywicy epoksydowej. Nanokompozyty mają więc charakterystyczną dla nich strukturę materiału z rusztowaniem zbudowanym z nanorurek.

7.2.6. Nanokompozyty modyfikowane 1% CNT i różnymi ilościami Cloisite Na+

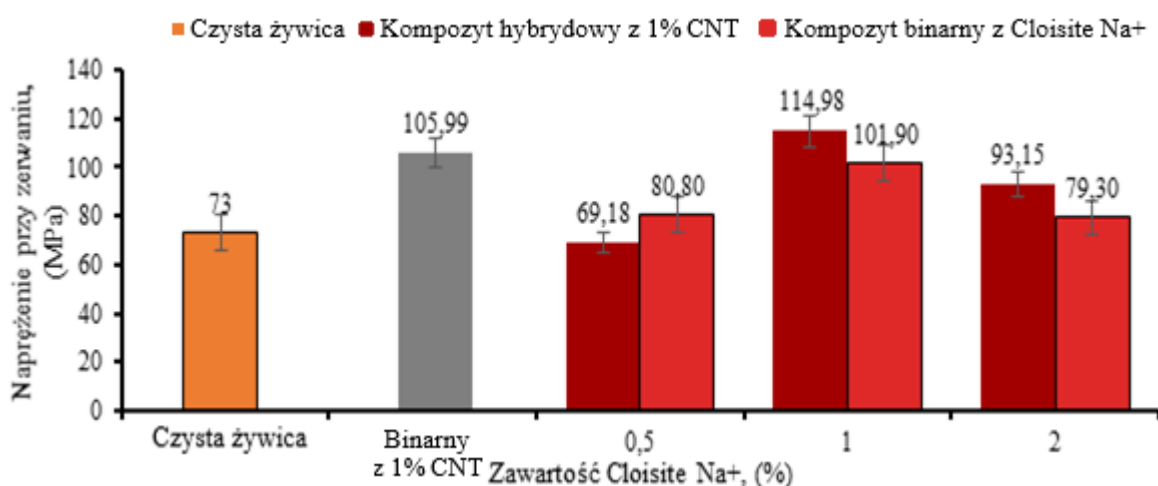
▪ Odporność na propagację pęknięcia

Rysunek 79 przedstawia wpływ ilości dodanego Cloisite Na+ na współczynnik K_C hybrydowych nanokompozytów epoksydowych modyfikowanych dodatkowo 1% CNT. Możemy zauważyć, że wraz ze wzrostem ilości montmorylonitu współczynnik K_C maleje. Kompozyty hybrydowe wykazują wzrost wartości współczynnika K_C w porównaniu do nanokompozytów binarnych modyfikowanych odpowiednią ilością Cloisite Na+. Poprawa parametru wynosi ok. 15%. Niestety nie odnotowano poprawy właściwości w porównaniu do kompozytu binarnego modyfikowanego samym 1% CNT. W porównaniu do tego nanokompozytu wszystkie hybrydowe kompozycje posiadają niższy współczynnik K_C .



Rysunek 79. Współczynnik K_C nanokompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami montmorylonitu Cloisite Na+

▪ Wytrzymałość na trójpunktowe zginanie

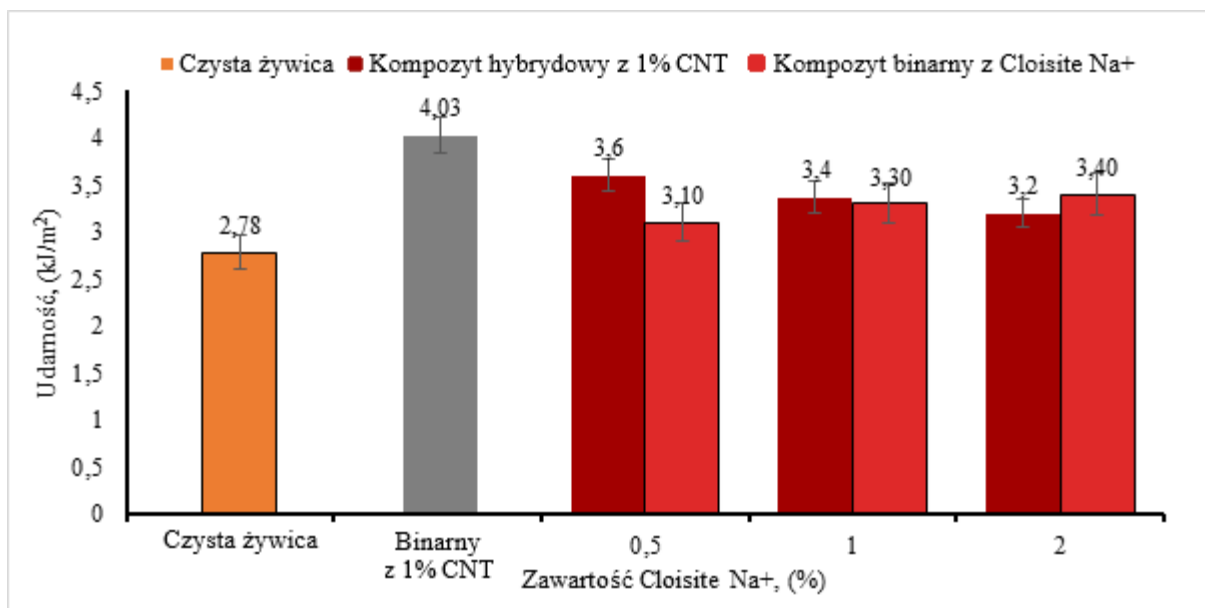


Rysunek 80. Naprężenie przy zerwaniu nanokompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami montmorylonitu Cloisite Na+

Powyższy wykres przedstawia zależność naprężenia przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania od ilości dodanego montmorylonitu. Można zauważyć, że powyższa zależność nie jest liniowa, a maksimum jest osiągnięte dla kompozycji modyfikowanej 1% Cloisite Na+ i 1% CNT. W przypadku tego nanokompozytu naprężenie jest większe w odniesieniu do obydwu odpowiadających kompozytów binarnych. Poprawa naprężenia przy zerwaniu nie jest jednak duża i wynosi tylko ok. 10-12%. Pozostałe nanokompozyty hybrydowe z tej serii posiadają gorsze właściwości w porównaniu do minimum jednego odpowiednika binarnego.

▪ Udarność

Poniższy wykres przedstawia zależność udarności badanego materiału od ilości dodanego modyfikatora glinokrzemianowego. Widzimy, że udarność nieznacznie maleje wraz ze wzrostem ilości dodanego montmorylonitu. Jest to zachowanie przeciwne do nanokompozytów binarnych modyfikowanych wyłącznie Cloisite Na+, ponieważ w ich przypadku udarność rosła wraz z ilością dodanego MMT. Jedynie kompozycja zawierająca 0,5% modyfikatora charakteryzuje się poprawioną udarnością w porównaniu do binarnego odpowiednika zawierającego wyłącznie Cloisite Na+. Gdy porównujemy nanokompozyty hybrydowe do kompozycji binarnej modyfikowanej jedynie 1% CNT, żaden hybrydowy nanokompozyt nie osiągnął wyższej udarności.



Rysunek 81. Udarność nanokompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami montmorylonitu Cloisite Na⁺

Analizując wszystkie trzy przedstawione powyżej właściwości mechaniczne można stwierdzić, że układ hybrydowy CNT/Cloisite Na⁺ nie ma korzystnego wpływu na właściwości mechaniczne otrzymanych materiałów. Kompozyty hybrydowe co prawda posiadają lepsze właściwości od swoich binarnych odpowiedników modyfikowanych jedynie Cloisite Na⁺, lecz w porównaniu z nanokompozytami modyfikowanych 1% CNT charakteryzują się gorszymi właściwościami. Stąd można wysnuć wniosek, że między dwoma użytymi modyfikatorami nie występuje zjawisko synergii, co wynika z braku kompatybilności stosowanych modyfikatorów.

7.2.7. Potencjalne zastosowania hybrydowych kompozytów epoksydowych

Analiza właściwości mechanicznych i termicznych opracowanych nanokompozytów epoksydowych modyfikowanych 1% nanorurek węglowych (CNT) pozwala na wyraźne zróżnicowanie ich potencjału aplikacyjnego w kontekście wymagań stawianych współczesnym materiałom konstrukcyjnym. Zastosowanie dwóch odmiennych faz modyfikujących — poliuretanu oraz montmorylonitu Nanomer I.28E prowadzi do uzyskania układów kompozytowych o komplementarnym charakterze właściwości.

Nanokompozyt zawierający 7,5% fazy poliuretanowej charakteryzuje się podwyższoną udarnością na poziomie 7,1 kJ/m², energią pęknięcia równą 7,2 kJ/m² oraz znaczną energią zerwania przy trójpunktowym zginaniu wynoszącą 19 kJ/m². Uzyskane parametry wskazują na

wyraźne zwiększenie odporności na inicjację oraz propagację pęknięć, co należy wiązać z obecnością elastycznej fazy PU odpowiedzialnej za mechanizmy absorpcji energii oraz z efektem mostkowania pęknięć przez CNT. Wytrzymałość na rozciąganie rzędu 72 MPa, przy jednoczesnej stabilności termicznej przekraczającej 200°C, wskazuje na możliwość stosowania materiału w konstrukcjach poddawanych obciążeniom dynamicznym w warunkach umiarkowanie podwyższonej temperatury.

Z kolei nanokompozyt zawierający 0,5% montmorylonitu wykazuje wyższą wytrzymałość na rozciąganie (81 MPa) oraz istotnie większą stabilność termiczną, przekraczającą 272°C. Jednocześnie obserwuje się obniżenie udarności do poziomu 4,8 kJ/m² oraz energii pęknięcia 5,5 kJ/m². Wprowadzenie nanonapełniacza warstwowego prowadzi do usztywnienia struktury i ograniczenia mobilności segmentów makrocząsteczek, co przekłada się na wzrost nośności oraz odporności cieplnej kosztem zdolności do rozpraszania energii w procesie pęknięcia. W ujęciu aplikacyjnym nanokompozyt CNT/PU można zatem traktować jako kompozyt o podwyższonej tolerancji uszkodzeń, natomiast CNT/Nanomer jako materiał konstrukcyjny o zwiększonej odporności temperaturowej i wyższej nośności statycznej.

Współczesny przemysł lotniczy charakteryzuje się rosnącym udziałem materiałów kompozytowych w strukturach statków powietrznych. W tego typu aplikacjach kluczowe znaczenie ma połączenie niskiej masy własnej, odpowiedniej wytrzymałości oraz wysokiej odporności na uszkodzenia eksploatacyjne. Nanokompozyt hybrydowy CNT/PU ze względu na podwyższoną energię pęknięcia oraz wysoką udarność, może znaleźć zastosowanie w elementach drugorzędnych konstrukcji lotniczych, takich jak panele wewnętrzne, osłony instalacji czy elementy nieniosące głównych obciążeń, lecz narażone na lokalne oddziaływania udarowe. Zwiększona zdolność do hamowania propagacji mikropęknięć ma szczególne znaczenie w warunkach obciążeń zmęczeniowych oraz przypadkowych uszkodzeń powierzchniowych. Nanokompozyt z drugim układem hybrydowym dzięki stabilności termicznej przekraczającej 272°C oraz wyższej wytrzymałości na rozciąganie, może być rozpatrywany w kontekście zastosowań obejmujących elementy pracujące w podwyższonej temperaturze, w tym w pobliżu układów napędowych.

W przemyśle motoryzacyjnym, obserwuje się intensywny proces zastępowania tradycyjnych materiałów metalicznych lekkimi kompozytami polimerowymi. W tym kontekście istotne jest zapewnienie odpowiedniej zdolności absorpcji energii przy zachowaniu wymaganej sztywności konstrukcyjnej.

Nanokompozyt modyfikowany poliuretanem, ze względu na wysoką udarność oraz znaczną energię zerwania przy zginaniu, może być stosowany w elementach odpowiedzialnych za pochłanianie energii podczas zderzeń, w strukturach obudów komponentów oraz w elementach półkonstrukcyjnych. Zdolność do efektywnego rozpraszania energii w procesie pęknięcia zwiększa bezpieczeństwo bierne pojazdów oraz ogranicza ryzyko gwałtownej utraty nośności. Nanokompozyt zawierający montmorylonit, dzięki wyższej wytrzymałości na rozciąganie oraz większej odporności cieplnej, może być wykorzystywany w elementach pracujących w podwyższonej temperaturze, takich jak obudowy komponentów napędowych czy struktury wsporcze wymagające zwiększonej sztywności. Jego zastosowanie pozwala na poprawę stabilności konstrukcyjnej przy zachowaniu relatywnie niskiej masy własnej.

W sektorze energetycznym materiały konstrukcyjne muszą spełniać wymagania związane z podwyższoną temperaturą pracy oraz długotrwałą stabilnością eksploatacyjną. W tym kontekście szczególnie korzystne właściwości wykazuje materiał modyfikowany NCT/Nanomer, którego podwyższona temperatura rozkładu predysponuje go do zastosowań w elementach izolacyjnych, obudowach urządzeń elektroenergetycznych oraz komponentach generatorów i turbin. Nanokompozyt hybrydowy modyfikowany poliuretanem może natomiast znaleźć zastosowanie w elementach obudów urządzeń przemysłowych narażonych na oddziaływanie udarowe, w powłokach ochronnych maszyn oraz w konstrukcjach wymagających podwyższonej odporności na uszkodzenia mechaniczne. W przemyśle chemicznym oba analizowane nanokompozyty mogą stanowić alternatywę dla konwencjonalnych żywic epoksydowych w konstrukcjach zbiorników, rurociągów oraz elementów aparatury procesowej, przy czym wybór konkretnego wariantu powinien być determinowany dominującymi warunkami obciążenia — dynamicznymi bądź termicznymi.

Przeprowadzona analiza wskazuje, że opracowane nanokompozyty hybrydowe nie konkurują ze sobą bezpośrednio, lecz tworzą komplementarny zestaw materiałów o zróżnicowanym profilu właściwości użytkowych. Materiał modyfikowany poliuretanem wykazuje przewagę w zastosowaniach wymagających wysokiej odporności na obciążenia udarowe i zwiększonej tolerancji uszkodzeń, natomiast materiał modyfikowany montmorylonitem jest predysponowany do pracy w warunkach podwyższonej temperatury i dominujących obciążeń statycznych. Takie zróżnicowanie właściwości wpisuje się w aktualne podejście do projektowania materiałów inżynierskich ukierunkowanych na konkretne

wymagania eksploatacyjne, umożliwiając racjonalny dobór kompozytu w zależności od charakteru przewidywanych warunków pracy.

Należy podkreślić, że wskazane kierunki zastosowań mają charakter wstępnych propozycji wynikających z uzyskanych właściwości mechanicznych i termicznych badanych nanokompozytów. Rzeczywiste wdrożenie tych materiałów w określonych gałęziach przemysłu wymaga przeprowadzenia szeroko zakrojonych badań uzupełniających, obejmujących w szczególności analizę długotrwałej wytrzymałości zmęczeniowej, odporności środowiskowej (wilgotność, promieniowanie UV, środowiska agresywne chemicznie), stabilności właściwości w warunkach eksploatacyjnych oraz badań technologiczności i skalowalności procesu wytwarzania. Konieczne jest również zweryfikowanie powtarzalności parametrów w warunkach produkcji półtechnicznej i przemysłowej oraz przeprowadzenie badań walidacyjnych zgodnych z normami branżowymi właściwymi dla danego sektora. Dopiero kompleksowa charakterystyka materiałowa i eksploatacyjna pozwoli na jednoznaczne określenie rzeczywistego potencjału implementacyjnego opracowanych nanokompozytów.

8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zrealizowano cel główny pracy: ukazano sposób kształtowania właściwości eksploatacyjnych epoksydowych nanokompozytów hybrydowych poprzez dobór składu i metodyki ich wytwarzania warunkujących uzyskanie pożądanych cech funkcjonalnych, mechanicznych i użytkowych materiałów mających zastosowanie w inżynierii mechanicznej.

Dowodzono, że dobór składu binarnych i hybrydowych kompozytów z osnową żywicy epoksydowej Epidian 52 (zróżnicowana ilość, rodzaj oraz struktura modyfikatorów: poliuretan - Desmocap 12, montmorylonity - Nanomer I.28E, Cloisite Na⁺ oraz nanorurki węglowe) warunkuje właściwości eksploatacyjne innowacyjnych materiałów. Wykazano wpływ modyfikatorów na charakterystykę termomechaniczną otrzymanych próbek. Uzasadniono poprawę badanych właściwości kompozytów hybrydowych uwarunkowaną interakcją pomiędzy składnikami kompozycji. Zaproponowano mechanizm oddziaływania matrycy epoksydowej i stosowanych modyfikatorów. Potwierdzono występowanie zjawiska synergii w materiałach charakteryzujących się najlepszymi właściwościami i zaproponowano kierunki ich zastosowań.

W ramach prowadzonych prac badawczych stwierdzono, że:

- przygotowanie kompozycji przed etapem ich usieciowania należy prowadzić dwuetapowo: z użyciem mieszadła mechanicznego i mieszadła ultradźwiękowego;
- na właściwości mechaniczne i termiczne wytwarzanych kompozytów binarnych i hybrydowych wpływa czas mieszania ultradźwiękami kompozycji oraz postać wprowadzanego do Epidian 52 modyfikatora nieorganicznego (montmorylonitu). Najlepsze właściwości posiadają kompozyty wytwarzane z mieszanek dyspergowanych przez 75 min oraz MMT wprowadzanego w postaci in situ.

W dalszych etapach badań, określono rodzaj, ilość modyfikatorów oraz ich układ (w kompozytach hybrydowych) warunkujący poprawę właściwości matrycy epoksydowej.

W przypadku kompozytów binarnych stwierdzono, że dodatek do Epidian 52:

- a) poliuretanu w ilości od 2,5% do 5% zwiększa udarność i wartość współczynnika K_C kompozytów epoksydowych odpowiednio o 80% i 25% w porównaniu do osnowy niemodyfikowanej;
- b) montmorylonitu w ilości 1% lub 2% powoduje znaczny wzrost stabilności termicznej nanokompozytu (wzrost temperatury początku rozkładu o 130°) oraz powoduje przesunięcie temperatur przemian fazowych materiału w kierunku podwyższonych temperatur;
- c) Cloisite Na⁺ w ilości 1% poprawia wytrzymałość na zginanie trójpunktowe o ok. 40% i udarność o 20%;
- d) CNT w ilości 1% powoduje poprawę wszystkich badanych właściwości mechanicznych o ok. 50% w porównaniu z czystą żywicą epoksydową oraz poprawę stabilności termicznej nanokompozytu binarnego wyrażoną poprzez wzrost temperatury początku rozkładu o 140° oraz przesunięcie temperatur przemian fazowych o 20° co poszerza zakres stosowania otrzymanego materiału;
- e) największą poprawę właściwości mechanicznych żywicy epoksydowej otrzymano przy użyciu nanorurek węglowych;
- f) stwierdzono większe oddziaływania montmorylonitu Cloisite Na⁺ z osnową w porównaniu do powierzchniowo modyfikowanego Nanomeru I.28E;

g) potwierdzono występowanie oddziaływań między użytymi modyfikatorami, a żywicą epoksydową (analiza FTIR, DSC, TGA oraz zdjęcia wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego SEM).

W przypadku kompozytów hybrydowych stwierdzono, że dla układu modyfikatorów:

- PU/MMT oraz modyfikowany montmorylonit/naturalny montmorylonit nie odnotowano poprawy właściwości mechanicznych. Na podstawie statystycznych metod planowania eksperymentu wykazano, że w przypadku powyższych układów wzmocnień istnieje inna zmienna (nie badana w tym eksperymencie) która znacząco wpływa na właściwości mechaniczne kompozytów hybrydowych PU/MMT i modyfikowany montmorylonit/naturalny montmorylonit;
- CNT/PU odnotowano wzrost udarności i energii pęknięcia zarówno w porównaniu do czystej żywicy Epidian 52 jak i do obydwu układów odniesienia jakimi są kompozyty binarne wzmocnione tymi modyfikatorami. Stwierdzono występowanie zjawiska synergii między tymi dwoma wzmocnieniami;
- CNT/Nanomer I.28E odnotowano wzrost udarności i energii pęknięcia zarówno w porównaniu do czystej żywicy Epidian 52 jak i do obydwu układów odniesienia jakimi są kompozyty binarne wzmocnione tymi modyfikatorami. Stwierdzono występowanie zjawiska synergii między tymi dwoma wzmocnieniami w mniejszym stopniu niż w przypadku układu CNT/PU;
- CNT/Nanomer I28.E odnotowano występowanie synergii w przypadku właściwości mechanicznych oraz poprawę odporności termicznej w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej;
- CNT/PU stwierdzono poprawę odporności termicznej w mniejszym stopniu przy zastosowaniu w/w układu modyfikatorów.

W pracy osiągnięto cel naukowy tzn. wytłumaczono mechanizm wzmocnienia kruchej żywicy epoksydowej Epidian 52. Potwierdzona interakcja pomiędzy stosowanymi modyfikatorami warunkuje poprawę istotnych z punktu widzenia użytkownika właściwości mechanicznych i termicznych będących przedmiotem badań nanokompozytów.

Stwierdzono, że żywica Epidian 52 wraz z modyfikatorem polimerycznym utworzyła układ współprzenikających się sieci polimerowych (grafted-IPN) co pozwoliło podnieść odporność materiału na pęknięcie. Dodanie do tego układu nanorurek węglowych doprowadziło do otrzymania układu modyfikatorów, który przez działanie synergiczne spowodował kumulacyjny wzrost odporności na pęknięcie (zarówno w przypadku, gdy naprężenie było

podawane w sposób gwałtowny – udarność, jak i przy stopniowo wzrastającym obciążeniu - K_C).

Wytypowano próbki, które z uwagi na potwierdzone zjawisko synergizmu integralnych składników nanokompozytów hybrydowych, charakteryzowały się najlepszymi spośród oznaczanych właściwościami mechanicznymi i termicznymi:

- najlepsze właściwości wytrzymałościowe (odporność na propagację pęknięcia, wytrzymałość na trójpunktowe zginanie, udarność Charpy'ego) wykazuje kompozyt hybrydowy zawierający modyfikatory żywicy epoksydowej w ilości 1% CNT oraz 7,5% poliuretanu;
- najlepszą odporność termiczną wśród kompozytów hybrydowych (wzrost o 80°) oraz poszerzony zakres temperaturowy użytkowania wykazuje kompozyt hybrydowy zawierający 1% CNT oraz 0,5% Nanomeru I.28E.

Kompozyty polimerowe wytworzone w ramach tej pracy mają potencjał do zastosowania w wielu obszarach, gdzie lekkość i odporność na pękanie są kluczowe. Ich wysoka wytrzymałość właściwa w porównaniu do tradycyjnych materiałów czyni je doskonałym substytutem dla kompozytów obecnie wykorzystywanych. Przykładami takiego zastosowania mogą być elementy samochodów (elementy zderzaków i popularnych w ostatnich latach paneli bocznych na drzwiach samochodu) oraz sprzęt sportowy.

W ramach tej rozprawy podjęto próbę kształtowania właściwości mechanicznych i termicznych hybrydowych nanokompozytów epoksydowych poprzez określenie najlepszego składu oraz metody ich otrzymywania. Udało się otrzymać materiał którego właściwości eksploatacyjne pozwalają na potencjalne zastosowanie go w inżynierii mechanicznej jako między innymi części maszyn. Analiza wyników badań potwierdziła, że modyfikacja żywicy epoksydowej układami hybrydowymi prowadzi do znaczących korzyści w zakresie zwiększenia wytrzymałości kompozytu. Jest to nowatorskie odkrycie, ponieważ tego typu układy hybrydowe nie są dostatecznie opisane w literaturze badawczej.

Wydaje się, iż niniejsza rozprawa doktorska wnosi istotny wkład w dziedzinę wiedzy dotyczącej kształtowania właściwości epoksydowych nanokompozytów/kompozytów hybrydowych. Uzupełnia tym samym lukę badawczą dotyczącą wpływu zarówno rodzaju jak i ilości stosowanych modyfikatorów, doboru dwóch różniących się budową chemiczną i przestrzenną modyfikatorów kruchej matrycy epoksydowej oraz sposobu wytwarzania hybrydowych nanokompozytów na ich właściwości użytkowe. Wy tłumaczono trudne do interpretacji mechanizmy wzmacniania matrycy epoksydowej z uwzględnieniem sposobu oddziaływania wprowadzonych modyfikatorów zarówno między sobą jak i z matrycą. Analiza

mechanizmów oddziaływań integralnych składników kompozycji oraz struktura wytworzonych materiałów pozwoliła na wytłumaczenie polepszania bądź pogarszania badanych właściwości przedmiotowych kompozytów. Ponadto dokumentując konieczność użycia statystycznych metod planowania eksperymentów sprecyzowano istotność użytych zmiennych wejściowych oraz wyniki planowania eksperymentu, a uzyskane wyniki skonfrontowano z wynikami prac eksperymentalnych.

Metodą DOE, na przykładzie badań układu hybrydowego MMT/PU oraz układu składającego się z dwóch różniących się budową MMT, ukazano, że możliwe jest znalezienie dodatkowych, nie ujmowanych niejednokrotnie w pracach parametrów wpływających w istotny sposób na właściwości użytkowe nanokompozytów epoksydowych. Zatem może to stanowić przedmiot prowadzenia dalszych badań nad tymi innowacyjnymi materiałami.

9. BADANIA TARCIA I SYMULACJA WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW HYBRYDOWYCH

Oprócz już ocenionych właściwości mechanicznych i termicznych hybrydowych materiałów nanokompozytowych, dodatkowe badania, takie jak analizy tribologiczne i numeryczne, mogą prowadzić do lepszego dopasowania do potencjalnego zakresu zastosowań oraz zrozumienia różnych zjawisk. Ponadto, w wielu zastosowaniach przemysłowych, w szczególności w sektorze automotive, elementy wykonane z kompozytów są jednocześnie narażone na obciążenia mechaniczne, podwyższoną temperaturę oraz intensywne oddziaływania tribologiczne, takie jak tarcie i zużycie powierzchniowe. Modele numeryczne zaś, pozwalają na identyfikację obszarów koncentracji naprężeń oraz mechanizmów inicjacji zniszczenia, a także na przewidywanie zachowania materiału w warunkach trudnych do bezpośredniego odwzorowania w laboratorium. Wykonanie tych wstępnych badań ma na celu lepsze poznanie materiału otrzymanego w trakcie naszych badań. Wyniki tych testów mogą posłużyć jako rozpoznanie do prowadzenia następnych badań nad naszymi hybrydowymi kompozytami.

9.1. Badania procesu tarcia

W potencjalnych zastosowaniach w przemyśle motoryzacyjnym, takich jak elementy wewnętrzne, obudowy lub części narażone na kontakt i zużycie powierzchniowe, odporność na tarcie i ścieranie ma kluczowe znaczenie dla trwałości, estetyki i niezawodności elementów. Więc, przeprowadzenie dodatkowych badań odporności na tarcie kompozytów epoksydowych

jest uzasadnione. Włączenie badań tribologicznych pozwoli na pełniejszą ocenę przydatności kompozytów epoksydowych w realnych warunkach pracy oraz umożliwi ich świadome porównanie z materiałami już stosowanymi w przemyśle.

9.1.1. Kompozyty hybrydowe zawierające 1% nanorurek i różne ilości poliuretanu

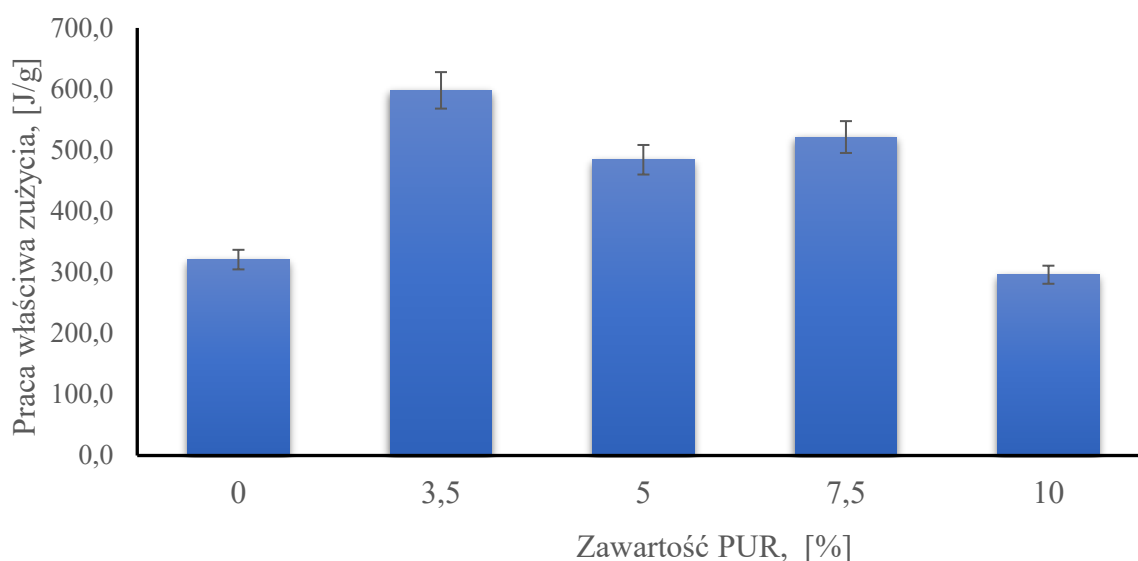
Tabela Z1 zawiera wyniki badania tarcia (średni opór tarcia, siła nacisku, praca tarcia, ubytek masy oraz praca właściwa zużycia). Z otrzymanych wyników można odnotować, że dodanie 1% nanorurek (CNT) oraz 3,5% poliuretanu (PUR) maksymalnie zwiększyło pracę właściwą zużycia o około 85% w porównaniu do osnowy bez modyfikatorów. Natomiast poprawa pracy właściwej kompozytów hybrydowych z 5% lub 7,5% PUR wynosiła kolejno odpowiednio 50% i 60% w porównaniu z czystą żywicą. Z kolei najwyższe wartości ubytku masy, a co za tym idzie najniższą wartość pracy właściwej zużycia, uzyskano dla kompozytu zawierającego 1% CNT i 10% PUR (wartość pracy właściwej zbliżona do wartości, jaką charakteryzuje się osnowa polimerowa).

Tabela Z1. Parametry tarcia kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% nanorurek i różnymi ilościami poliuretanu

Ilość poliuretanu [%]	Średni opór tarcia [g]	Siła nacisku [N]	Praca tarcia [J]	Ubytek masy [g]	Praca właściwa zużycia [J/g]
0/0	1320,79	12,96	155,48	0,508	304,90
3,5	1523,41	14,94	179,34	0,347	597,78
5	1480,69	14,53	174,31	0,360	484,19
7,5	1578,46	15,48	185,82	0,356	521,36
10	1228,09	12,05	144,57	0,488	295,97

Wartości pracy właściwej zużycia przedstawiono w funkcji zawartości poliuretanu (PUR) na wykresie Z1. Można obserwować, że dodatek 10% modyfikatora polimerycznego spowodował największy spadek pracy zużycia, co oznacza, że ilość ta stanowi przekroczenie optymalnej ilości modyfikatora. Kompozycje, dla których odnotowano poprawę badanych właściwości, pokrywają się z kompozycjami, dla których odnotowano poprawę właściwości mechanicznych. Należy podkreślić, że kompozyty hybrydowe zawierające 5% i 7,5% poliuretanu wykazały również największą poprawę udatności oraz energii kruchego pęknięcia,

określoną podczas badania K_C . Kompozycje te charakteryzują się również wyższymi wartościami pracy właściwej zużycia w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową.



Wykres Z1. Praca właściwa zużycia kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% nanorurek (CNT) i różnymi ilościami poliuretanu (PUR)

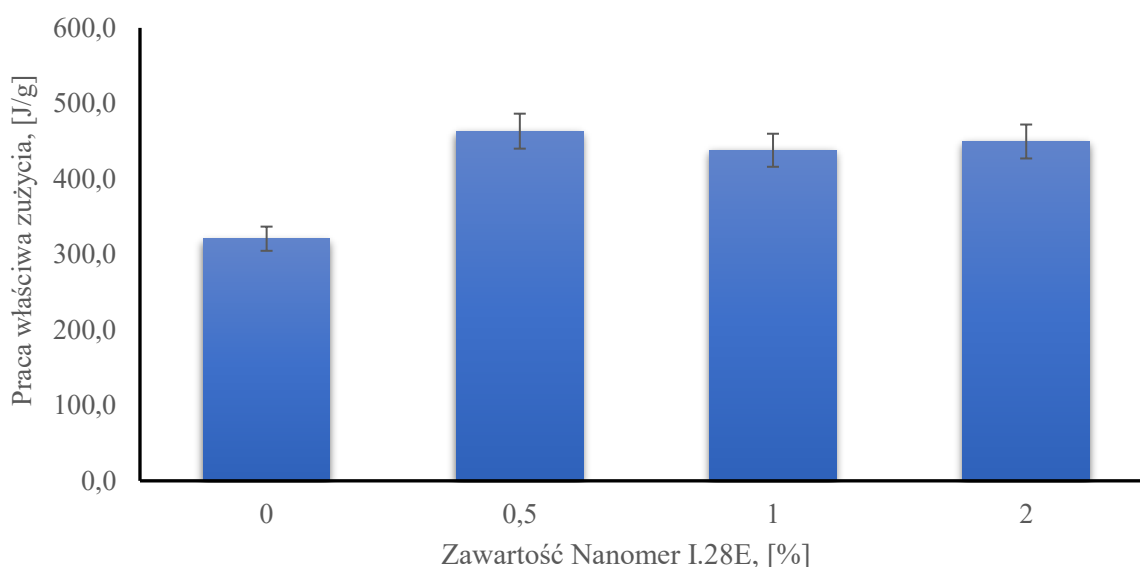
9.1.2. Kompozyty hybrydowe zawierające 1% nanorurek i różne ilości montmorylonitu

Wyniki badania tarcia (średni opór tarcia, siła nacisku, praca tarcia, ubytek masy oraz praca właściwa zużycia) przedstawiono w tabeli Z2. Można zauważyć, że dodanie nanorurek (CNT) i montmorylonitu (Nanomer 1.28E) znacząco zmniejszyło ubytek masy wszystkich badanych próbek o około 30% w porównaniu z czystą żywicą. Może to być spowodowane dużą twardością i wytrzymałością użytych modyfikatorów. Natomiast, co zaskakujące, dodanie różnych ilości nanocząsteczek przy niemal stałej sile nacisku nie wpłynęło na opór tarcia badanych próbek.

Tabela Z2. Parametry tarcia kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% nanorurek i różnymi ilościami montmorylonitu

Ilość Nanomeru [%]	Średnie opory tarcia [g]	Siła nacisku [N]	Praca tarcia [J]	Ubytek masy [g]	Praca właściwa zużycia [J/g]
0/0	1320,79	12,96	155,48	0,508	304,90
0,5	1417,95	13,91	166,92	0,360	463,18
1	1282,07	12,58	150,92	0,345	437,88
2	1339,38	13,14	157,67	0,351	449,49

Wartości pracy właściwej zużycia przedstawiono w funkcji zawartości montmorylonitu na wykresie Z2. Można odnotować, że dodatek montmorylonitu spowodował wzrost wartości pracy zużycia. Maksymalny wzrost zaobserwowano w przypadku kompozytu hybrydowego zawierającego 1% nanorurek (CNT) i 0,5% montmorylonitu (Nanomer), który był o 50% wyższy niż w przypadku czystej osnowy. Dla kompozytów hybrydowych zawierających 1% i 2% montmorylonitu wzrost pracy właściwej był większy o ponad 40% w porównaniu do matrycy bez nanocząstek. Kompozyt hybrydowy wykazujący największą poprawę odporności na ścieranie to również ten, który wykazał największą odporność na uderzenia oraz energię pęknięcia, ocenioną podczas badania krytycznego współczynnika intensywności naprężeń K_{IC} . Powyższe badania pokazują, że taka ilość zastosowanych modyfikatorów zapewnia również najlepszą odporność na ścieranie.



Wykres Z2. Praca właściwa zużycia kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% nanorurek i różnymi ilościami Nanomeru

Stwierdzono, że zastosowane modyfikatory znacząco wpłynęły na odporność na zużycie kompozytów epoksydowych zawierających 1% CNT. W przypadku poliuretanu najlepsze właściwości tribologiczne uzyskano dla kompozycji zawierających 3,5–7,5% PUR, podczas gdy najwyższą pracę zużycia właściwego (z wzrostem nawet o ok. 80% w porównaniu do czystej żywicy) odnotowano dla kompozycji z 3,5% PUR. Natomiast, zbyt duża ilość poliuretanu (10%) prowadziła natomiast do pogorszenia odporności na ścieranie. Wszystkie kompozyty zawierające montmorylonit (Nanomer) wykazały wzrost właściwej pracy zużycia, przy czym największą poprawę (ok. 45%) osiągnięto dla 0,5% modyfikatora. Co istotne,

kompozycje zapewniające najlepsze właściwości tribologiczne pokrywają się z kompozycjami charakteryzującymi się lepszymi właściwościami mechanicznymi, co potwierdza synergistyczne działanie zastosowanych modyfikatorów.

Wyniki te pokazują, że zakres zastosowań hybrydowych kompozytów epoksydowych zawierających 1% nanorurek węglowych i 0,5% Nanomeru rozszerzył się o zastosowania wymagające dużej odporności na zużycie.

9.2. Symulacja właściwości użytkowych nanokompozytów hybrydowych żywicy epoksydowej

Oprócz oceny eksperymentalnej, numeryczna symulacja właściwości użytkowych materiałów jest przedmiotem licznych badań nad różnymi materiałami, w tym materiałami kompozytowymi. Główną zaletą symulacji komputerowych jest to, że wymagają one znacznie krótszego czasu realizacji. Natomiast można podkreślić, że symulacja opisująca zachowanie materiału podczas obciążenia jest istotnym uzupełnieniem badań eksperymentalnych.

Symulację właściwości zginania (wytrzymałość i odkształcenie przy zerwaniu) przeprowadza się przy użyciu programu Ansys, mającą na celu dopasowanie wybranych właściwości do eksperymentalnie testowanych kompozytów hybrydowych. Do programu wprowadzono specyficzne właściwości eksperymentalnie testowanego kompozytu hybrydowego, takie jak moduł sprężystości, wymiary próbki i wytrzymałość na zginanie. Uzyskane wyniki porównano następnie z wynikami eksperymentalnymi dla kompozytu.

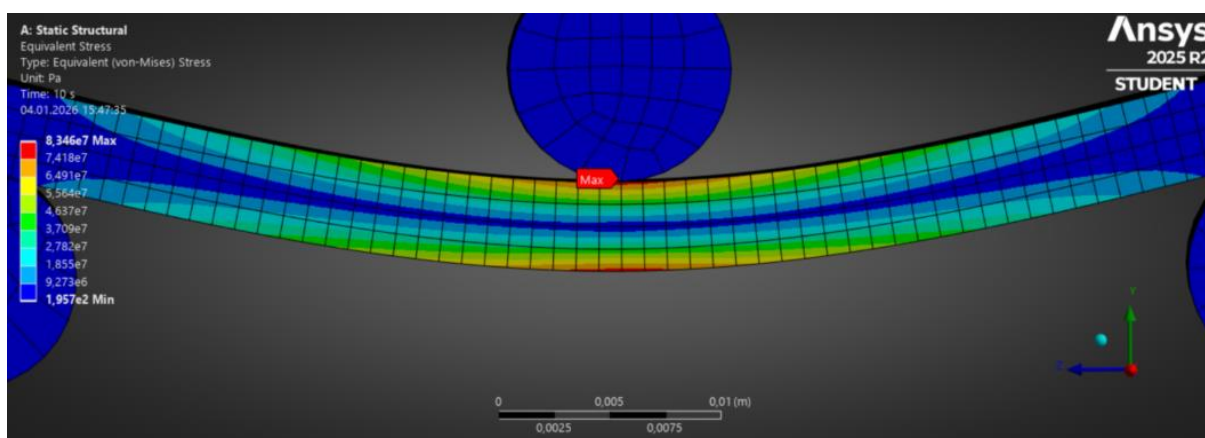
9.2.1. Symulacja trójpunktowego zginania kompozytów polimerowych

Wykonanie modelu numerycznego opisującego zachowanie materiału podczas próby trójpunktowego zginania umożliwia ilościową analizę rozkładu naprężeń i odkształceń w całej próbce. Zastosowanie modelu pozwala na identyfikację obszarów koncentracji naprężeń oraz ocenę mechanizmów odpowiedzialnych za powstawanie oraz rozwój uszkodzeń i odkształceń materiału pod obciążeniem. Ponadto zgodność wyników symulacji z wynikami badań doświadczalnych może stanowić potwierdzenie poprawności przyjętych założeń materiałowych oraz zwiększać wiarygodność uzyskanych danych. Ten rodzaj modelowania umożliwia również przewidywanie zachowania się materiału w warunkach innych niż bezpośrednio badane eksperymentalnie, co jest istotne z punktu widzenia projektowania i optymalizacji kompozytów.

Wykorzystując program Ansys 2025 R2, opracowano model opisujący zachowanie się kompozytów hybrydowych charakteryzujących się synergizmem pomiędzy zastosowanymi komponentami podczas zginania trójpunktowego. Ze względu na to, że nasz materiał jest innowacyjny i nie jest zawarty w bazach danych tego programu, konieczne było znalezienie materiału najbardziej podobnego do naszego w bazie danych materiałów, które są dostępne dla tego oprogramowania. Zdecydowano się na zastosowanie epoksydowego kompozytu typu SMC o zawartości 55% włókien węglowych. Wybrano ten materiał z powodu zbliżonego rodzaju matrycy oraz podobnego modyfikatora. Nasz materiał zawiera oczywiście mniejszą ilość nanorurek oraz inne modyfikatory, ale wybrany materiał daje szansę na odpowiednie zachowanie podczas zginania.

9.2.1.1. Symulacja naprężenia podczas trójpunktowego zginania

Poniższy rysunek (Rys. Z3) przedstawia rozkład naprężeń w próbce poddanej zginaniu trójpunktowemu, uzyskany z analizy numerycznej. Modelowanie dotyczy wytrzymałości na zginanie hybrydowego kompozytu epoksydowego modyfikowanego 1% nanorurek (CNT) oraz modyfikatorem polimerowym (PU).

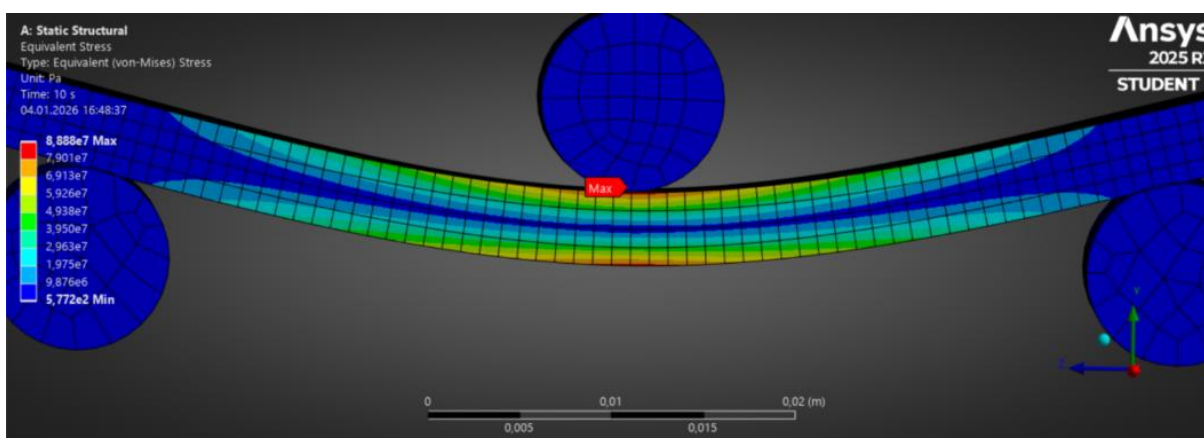


Rysunek Z3. Rozkład naprężeń podczas zginania trójpunktowego zgodnie z programem Ansys związany z kompozytem hybrydowym zawierającym poliuretan

Jak oczekiwano, maksymalne naprężenia występują w centralnej części próbki, bezpośrednio pod punktem przyłożenia obciążenia, podczas gdy obserwuje się stopniowy spadek wartości naprężeń w kierunku podpór, zgodny z teoretycznym przebiegiem zginania. Naprężenie ocenione za pomocą programu Ansys wyniosło 83 MPa i było wyższe o około 17% od eksperymentalnie wyznaczonej wytrzymałości na zginanie (71 MPa) hybrydowej próbki z 1% CNT i 7,5% PUR. Zaobserwowana różnica w naprężeniach może wynikać z różnic

ponomiędzy modyfikatorami eksperymentalnie testowanego hybrydowego nanokompozytu, a materiału binarnego symulowanego numerycznie za pomocą programu Ansys.

Symulacja dotyczyła również ugięcia zginającego wybranego kompozytu za pomocą programu Ansys, a jego właściwości porównano z właściwościami hybrydowego nanokompozytu epoksydowego zawierającego 1% CNT i 0,5% Nanomeru. Naprężenie, jakim został poddany materiał w momencie poprzedzającym zniszczenie próbki podczas badania, przedstawiono na rysunku Z4.

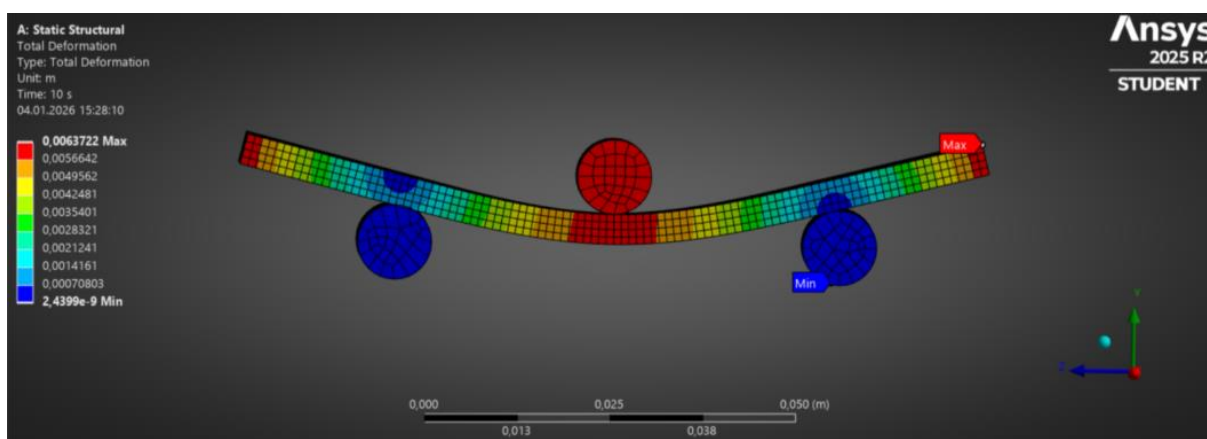


Rysunek Z4. Rozkład naprężeń podczas zginania trójpunktowego zgodnie z programem Ansys związany z kompozytem hybrydowym zawierającym poliuretan

Na rysunku przedstawiono rozkład naprężeń w próbce poddanej trójpunktowemu zginaniu, uzyskany na podstawie numerycznej analizy. Charakter rozkładu naprężeń jest zbliżony do obserwowanego dla wcześniej analizowanego układu modyfikatorów. Maksymalne wartości naprężeń koncentrują się w centralnej części belki, w obszarze bezpośredniego kontaktu z elementem obciążającym, natomiast w kierunku podpór widoczny jest ich symetryczny spadek, zgodny z klasyczną teorią zginania belek. W przekroju poprzecznym rozkład naprężeń ma charakter gradientowy, z najwyższymi wartościami w zewnętrznych warstwach materiału i obniżonymi wartościami w strefie centralnej. Zgodnie z modelem maksymalne naprężenie wynosi około 88 MPa, zaś dla próbki modyfikowanej 1% CNT i 0,5% Nanomer I.28E naprężenie przy zerwaniu wyniosło 81,8 MPa. Różnica między tymi wartościami wynosi ok. 8%, możemy zatem uznać, że model jest zgodny z wynikami badań eksperymentalnych.

9.2.1.2. Symulacja odkształcenia podczas trójpunktowego zginania

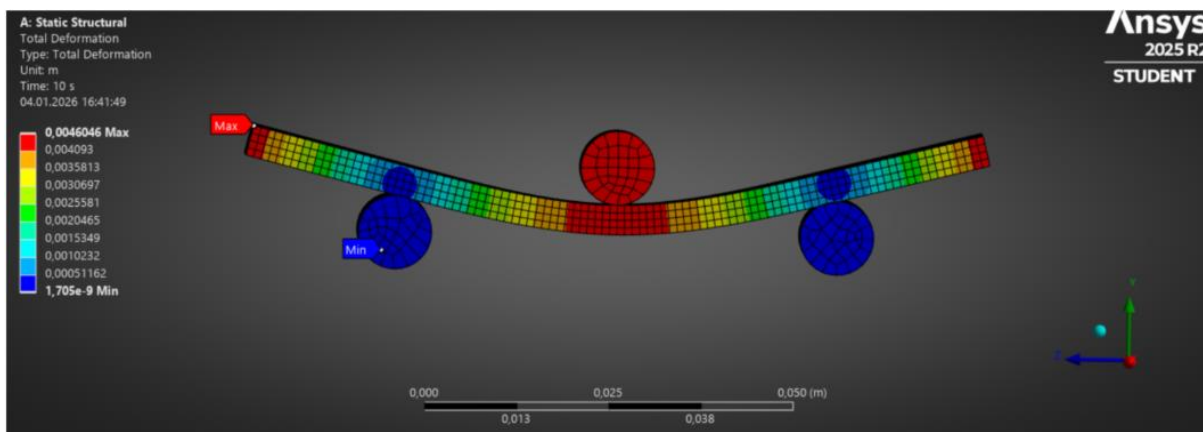
Rysunek Z5 przedstawia rozkład odkształceń próbki kompozytu hybrydowego modyfikowanego poliuretanem i 1% nanorurek węglowych w chwili zniszczenia podczas próby trójpunktowego zginania. Maksymalne odkształcenia zlokalizowane są w centralnej części próbki, w pobliżu punktu przyłożenia obciążenia, co odpowiada obszarowi największego ugięcia oraz maksymalnego momentu zginającego. Rozkład odkształceń wzdłuż długości belki ma charakter symetryczny, z ich stopniowym spadkiem w kierunku podpór. Najwyższe wartości odkształceń występują w zewnętrznych warstwach materiału, szczególnie w strefie rozciąganej, co wskazuje na potencjalne miejsca inicjacji zniszczenia. Model numeryczny wskazuje maksymalne odkształcenie przy zerwaniu równe 5,25%, co pozostaje w dobrej zgodności z wynikami doświadczalnymi. Dla kompozytów modyfikowanych taką ilością poliuretanu wartości odkształcenia mieszczą się w zakresie 5,17–5,5%, co potwierdza poprawność odwzorowania zachowania materiału w modelu numerycznym.



Rysunek Z5. Rozkład odkształceń podczas zginania trójpunktowego zgodnie z programem Ansys związany z kompozytem hybrydowym zawierającym poliuretan

Rysunek Z6 przedstawia ewolucję pola odkształceń podczas trójpunktowego testu zginania, wyznaczonego przez program Ansys w celu dopasowania właściwości kompozytu hybrydowego modyfikowanego montmorylonitem (Nanomer). Obserwowany rozkład odkształceń wskazuje na klasyczny charakter ugięcia belki, z wyraźnie zaznaczoną krzywizną w centralnej części rozpiętości. Maksymalne odkształcenia koncentrują się w strefie oddziaływania elementu obciążającego oraz w zewnętrznych warstwach materiału, natomiast minimalne wartości występują w rejonach kontaktu z podporami, co wynika z przyjętych

warunków brzegowych. Model numeryczny przewiduje maksymalne odkształcenie przy zniszczeniu równe 3,83% mm, co pozostaje w bardzo dobrej zgodności z wynikami badań eksperymentalnych. Dla kompozytów modyfikowanych różnymi zawartościami montmorylonitu wartości odkształcenia przy zerwaniu zawierają się w przedziale 3,66–4% mm, co potwierdza wiarygodność opracowanego modelu oraz jego przydatność do opisu rzeczywistego zachowania materiału podczas próby trójpunktowego zginania.



Rysunek Z6. Rozkład odkształcenia podczas trójpunktowego zginania zgodnie z programem Ansys związany z kompozytem hybrydowym zawierającym Nanomer

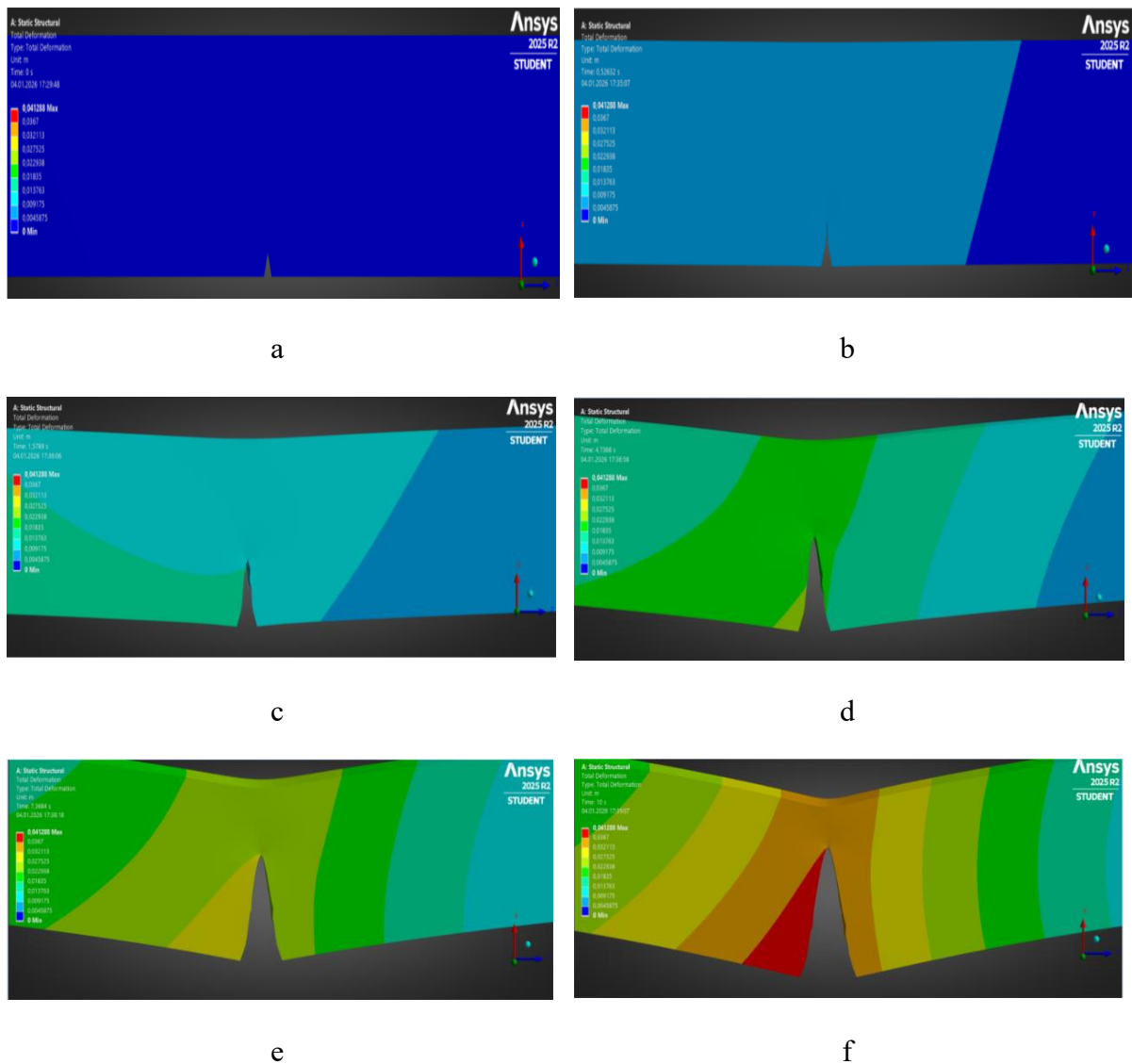
Przeprowadzone analizy numeryczne dostarczyły szczegółowych informacji na temat rozkładu naprężeń i odkształceń kompozytów podczas próby trójpunktowego zginania, a uzyskane wyniki wykazały bardzo dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych, poza naprężeniem pękającym kompozytu hybrydowego zawierającego 1% CNT i 7,5% PUR (rysunek Z3). Ogólnie można wnioskować, że zbieżność wartości maksymalnych odkształceń przy zniszczeniu potwierdza poprawność przyjętych założeń modelowych oraz wiarygodność opracowanych modeli. Jednocześnie symulacje umożliwiły identyfikację stref koncentracji naprężeń i inicjacji uszkodzeń, co jest trudne do jednoznacznego określenia w badaniach doświadczalnych. Uzyskane modele stanowią zatem wartościowe narzędzie wspomagające interpretację wyników eksperymentalnych oraz ocenę przydatności analizowanych kompozytów w potencjalnych zastosowaniach inżynierskich.

9.2.2. Symulacja procesu propagacji pęknięcia w nanokompozytach

Program Ansys 2025 R2 został użyty do określenia propagacji pęknięcia próbek nanokompozytów hybrydowych. Ze względu na to, że wybrany materiał jest innowacyjny i nie

jest zawarty w bazach danych tego programu, konieczne było znalezienie materiału najbardziej podobnego do naszego w bazie danych programu.

Na rysunku Z7 przedstawiono kolejne etapy rozwoju pęknięcia w próbce z naciętym karbem o długości 1 mm. Kolorowe mapy odpowiadają rozkładowi całkowitych przemieszczeń, co umożliwia identyfikację koncentracji odkształceń oraz lokalizacji stref krytycznych sprzyjających propagacji pęknięcia.



Rysunek Z7. Model przedstawiający propagację pęknięcia w epoksydowych kompozytach hybrydowych

W początkowej fazie obciążenia (a) rozkład naprężeń jest niemal jednorodny w całej próbce, a wartości deformacji pozostają niskie. Jedynym miejscem lokalnej koncentracji odkształceń jest wierzchołek karbu, który pełni rolę geometrycznego koncentratora naprężeń.

Na tym etapie pęknięcie nie wykazuje jeszcze wyraźnej propagacji, a materiał zachowuje się w dużej mierze liniowo-sprężysto.

Wraz ze wzrostem obciążenia (b i c) obserwuje się narastanie gradientu przemieszczeń w strefie karbu. Pole deformacji przestaje być symetryczne, co wskazuje na rozwój lokalnej strefy intensywnych odkształceń. Wierzchołek karbu staje się dominującym miejscem koncentracji energii odkształcenia, co odpowiada fazie inicjacji pęknięcia.

Na kolejnych mapach (d i e) widoczny jest wyraźny wzrost wartości przemieszczeń wzdłuż osi pęknięcia. Strefa podwyższonych deformacji rozszerza się w głąb próbki, zachowując wyraźny kierunek propagacji wynikający z geometrii karbu oraz warunków brzegowych. Etap ten odpowiada stabilnemu wzrostowi pęknięcia, w którym energia dostarczana przez obciążenie jest równoważona przez energię potrzebną do tworzenia nowych powierzchni pęknięcia.

W końcowej fazie (f) obserwuje się silną koncentrację przemieszczeń w bezpośrednim sąsiedztwie wierzchołka rozwiniętego pęknięcia, co manifestuje się pojawieniem obszaru o najwyższych poziomach deformacji (kolory czerwone). Taki rozkład świadczy o przejściu w stan niestabilnej propagacji, w którym niewielki przyrost obciążenia prowadzi do gwałtownego wzrostu pęknięcia i utraty nośności elementu.

Należy jednak podkreślić, że ocena krytycznego współczynnika intensywności naprężeń (K_C) przy użyciu metod numerycznych wymaga zastosowania parametrów takich jak J_{integral} oraz przemieszczenie otwarcia pęknięcia (ang. COD – *Crack Opening Displacement*).

10. LITERATURA

1. Ngo T. D.: „Composite and Nanocomposite Materials - From Knowledge to Industrial Applications”, IntechOpen, 2020.
2. Nagavally R. R.: „Composite materials-history, types, fabrication techniques, advantages, and applications.” *Int. J. Mech. Prod. Eng.*, 2017, 5(9), s. 82-87.
3. Varvani-Farahani A.: „Composite materials: characterization, fabrication and application-research challenges and directions.” *Applied Composite Materials*, 2010, 17, s. 63-67.
4. History of Composites. The Evolution of Lightweight Composite Materials. <https://www.thoughtco.com/history-of-composites-820404> (dostęp. 29.03.2025)
5. Hull D., Clyne T.W.: An Introduction to Composite Materials. 2nd ed. Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
6. Godara S. S., Yadav A., Goswami B., Rana R. S.: „Review on history and characterization of polymer composite materials.” *Materials Today: Proceedings*, 2021, 44, s. 2674-2677.
7. Varvani-Farahani A.: „Composite materials: characterization, fabrication and application-research challenges and directions.” *Applied Composite Materials*, 2010, 17, 63-67.
8. Miracle D. B., Donaldson S. L., Henry S. D., Moosbrugger C., Anton G. J., Sanders B. R., Scott Jr W. W.: ASM handbook volume 21, ASM International, 2001
9. Sanjay M. R., Arpitha G. R., Naik L. L., Gopalakrishna K., Yogesha, B. J. N. R.: „Applications of natural fibers and its composites: an overview.” *Natural resources*, 2016, 7(3), s. 108-114.
10. McConnell V. P.: „Composites in North America.” *Reinforced Plastics*, 2005, 49(11), s. 26-33.
11. Garbarski J.: Materiały i kompozyty niemetalowe, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2001
12. Nowacki J.: Materiały kompozytowe, Politechnika Łódzka, Łódź, 1993
13. Arulprasanna, A., & Omkumar, M. „A review on composites: selection and its applications.” *Materials Today: Proceedings*, 2024
14. Dobrzański L.: Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe. Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, WNT, Warszawa, 2006
15. Boczkowska A.: Kompozyty, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2003
16. Przybyłowicz K., Przybyłowicz J.: Materiałoznawstwo w pytaniach i odpowiedziach, WNT, Warszawa, 2000
17. Kubiński, W.: Materiałoznawstwo. Tom 1, Podstawowe materiały stosowane w technice. Wydawnictwa AGH, Kraków, 2012
18. Kelly A.: Istota materiałów złożonych. w: Istota i właściwości materiałów nowoczesnych, PWN, Warszawa, 1970
19. Mortensen A., Llorca J.: „Metal matrix composites.” *Annual review of materials research*, 2010, 40(1), s. 243-270.
20. Bhoi N. K., Singh H., Pratap S.: „Developments in the aluminum metal matrix composites reinforced by micro/nano particles—a review.” *J. Compos. Mater.*, 2019, 54(6), s. 813-833.
21. Miracle D.: „Metal matrix composites—from science to technological significance.” *Compos. Sci. Technol.*, 2005, 65(15–16), s. 2526–2540.
22. Surappa M. K.: „Aluminium matrix composites: challenges and opportunities.” *Sadhana*, 2003, 28, s. 319–334.
23. Nturanabo F., Masu L., Kirabira J. B.: Novel applications of aluminium metal matrix composites, *Aluminum Alloys and Composites*, 2019, s. 71-94
24. Moona G., Walia R. S., Rastogi V., Sharma R.: „Aluminium metal matrix composites: a retrospective investigation”, 2018.

25. Casati R., Vedani M.: "Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles—A Review." *Metals*, 2014, 4, s. 65-83.
26. Kannan C., Ramanujam R.: "Comparative study on the mechanical and microstructural characterisation of AA 7075 nano and hybrid nanocomposites produced by stir and squeeze casting." *J. Adv. Res.*, 2017, 8(4), s. 309–319.
27. Sharma V. K., Kumar V., Joshi R.S.: "Experimental investigation on effect of RE oxides addition on tribological and mechanical properties of Al-6063 based hybrid composites." *Mater. Res. Express*, 2019, 6(8), 0865d7.
28. Kumar S. S., Uthayakumar M., Kumaran S. T., Varol T., Erdemir F.: „Fabrication Techniques of Metal Matrix Composites for Engineering Applications." *Int. J. Eng. Adv. Technol.*, 2019, 9(1S4), s. 918-922.
29. Kandpal B. C., Kumar J., Singh, H.: "Manufacturing and technological challenges in stir casting of metal matrix composites—a review." *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(1), s. 5-10.
30. Liquid state fabrication of Metal Matrix Composites. https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=liquid_state_fabrication_of_metal_matrix_composites (dostęp 29.03.2025)
31. Narendranath S.: "Properties of Centrifugal Casting at Different Rotational Speeds of the Die." *IJEAT*, 2013, 3(1), s. 727-731.
32. Sharma A. K., Bhandari R., Pinca-Bretotean C.: "A systematic overview on fabrication aspects and methods of aluminum metal matrix composites." *Materials Today: Proceedings*, 2021, 45, s. 4133-4138.
33. Panwar N., Chauhan A.: "Fabrication methods of particulate reinforced Aluminium metal matrix composite-A review." *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(2), s. 5933-5939.
34. Britto A. S. F., Raj R. E., Mabel, M. C.: "Prediction of shear and tensile strength of the diffusion bonded AA5083 and AA7075 aluminium alloy using ANN." *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 692, s. 1-8.
35. Mistry J.M., Gohil P.P.: "Research review of diversified reinforcement on aluminum metal matrix composites: Fabrication processes and mechanical characterization." *Science and Engineering of Composite Materials*, 2018, 25(4), s. 633-647.
36. Essien U. A., Vaudreuil S.: "In-situ metal matrix composites development for additive manufacturing: a perspective." *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2022, 111(2), s. 78-85.
37. Al Mangour B.: "Additive Manufacturing of Emerging Materials", Springer, Cham, 2019.
38. Idusuyi N., Olayinka J.I.: 'Dry sliding wear characteristics of aluminium metal matrix composites: a brief overview." *J. Mater. Res. Technol.*, 2019, 8(3), s. 3338-3346.
39. Joseph J. D., Kumaragurubaran B., Sathish S.: „Effect of MoS₂ on the wear behavior of aluminium (AlMg_{0.5}Si) composite." *Silicon*, 2020, 12(6), s. 1481-1489.
40. Selvakumar N., Narayanasamy P.: „Optimization and effect of weight fraction of MoS₂ on the tribological behavior of Mg-TiC-MoS₂ hybrid composites." *Tribol. Trans.*, 2016, 59(4) s. 733–747.
41. Prakash J. U., Ananth S., Sivakumar G., Moorthy T. V.: "Multi-objective optimization of wear parameters for aluminium matrix composites (413/B4C) using grey relational analysis." *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(2), s. 7207-7216.
42. Idusuyi N., Ajide O. O., Oluwole O. O., Arotiba O. A.: "Electrochemical impedance study of an Al6063-12% SiC-Cr composite immersed in 3 wt.% sodium chloride." *Procedia Manufacturing*, 2017, 7, s. 413-419.

43. Surappa M. K.: "Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities." *Sadhana*, 2003, 28, s. 319-334.
44. Alaneme K. K., Ekperusi J. O., Oke S. R.: "Corrosion behaviour of thermal cycled aluminium hybrid composites reinforced with rice husk ash and silicon carbide." *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 2018, 30(4), s. 391-397.
45. Mavhungu S. T., Akinlabi E. T., Onitiri M. A., Varachia F. M.: "Aluminum matrix composites for industrial use: advances and trends." *Procedia Manufacturing*, 2017, 7, s. 178-182.
46. Bahmani E., Abouei V., Shajari Y., Razavi S. H., Bayat O.: "Investigation on microstructure, wear behavior and microhardness of Al– Si/SiC nanocomposite." *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2018, 54, s. 350-358.
47. Hariharasakthisudhan P., Jose S., Manisekar K.: "Dry sliding wear behaviour of single and dual ceramic reinforcements premixed with Al powder in AA6061 matrix." *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(1), s. 275-283.
48. Mistry J. M., Gohil P. P.: "Experimental investigations on wear and friction behaviour of Si₃N₄p reinforced heat-treated aluminium matrix composites produced using electromagnetic stir casting process." *Composites Part B: Engineering*, 2019, 161, s. 190-204.
49. Gargatte S., Upadhye R. R., Dandagi V. S., Desai S. R., Waghmode B. S.: "Preparation & characterization of Al-5083 alloy composites." *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2013, 1(1), s. 8-14.
50. Idusuyi N., Olayinka J. I.: "Dry sliding wear characteristics of aluminium metal matrix composites: a brief overview." *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(3), s. 3338-3346.
51. Murty S. N., Rao B. N., Kashyap B. P.: „On the hot working characteristics of 6061Al–SiC and 6061–Al₂O₃ particulate reinforced metal matrix composites." *Composites science and technology*, 2003, 63(1), s. 119-135.
52. Previtali B., Pocci D., Taccardo C.: „Application of traditional investment casting process to aluminium matrix composites." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008, 39(10), s. 1606-1617.
53. Ramnath B. V., Elanchezian C., Annamalai R. M., Aravind S., Atreya T. S. A., Vignesh V., Subramanian C.: "Aluminium metal matrix composites—a review." *Rev. Adv. Mater. Sci*, 2014, 38(5), s. 55-60.
54. Viswanathan V., Laha T., Balani K., Agarwal A., Seal, S.: „Challenges and advances in nanocomposite processing techniques." *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2006, 54(5-6), s. 121-285.
55. Pekguleryuz M., Celikin M.: „Creep resistance in magnesium alloys." *International Materials Reviews*, 2010, 55(4), s. 197-217.
56. Dey A., Pandey K. M.: "Magnesium metal matrix composites-a review." *Rev. Adv. Mater. Sci*, 2015, 42(1), s. 58-67.
57. Pathi H., Mishri T. K., Panigrahi S. R., Kuanar B., Dalai, B.: (2021). "A review on processing routes, properties, applications, and challenges of titanium metal matrix composite." *East European Journal of Physics*, 2021, (3), s. 5-17.
58. Lütjering G., Williams J. C., Lütjering G., Williams J. C.: *Titanium matrix composites* (pp. 313-328). Springer Berlin Heidelberg, 2003
59. Low I. M.: "Advances in ceramic matrix composites," Woodhead Publishing series in composites science and engineering, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2018.
60. Cho J., Boccaccini A. R., Shaffer S., Shaffer P.: "Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes," *Journal of Materials Science*, 2009, 44(8), s. 1934–1951.

61. Oguntuyi S. D., Johnson O. T., Shongwe M. B.: "Spark plasma sintering of ceramic matrix composite of TiC: microstructure, densification, and mechanical properties: a review," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2021, 116(1-2), s. 69–82.
62. Tontisakis A., Simpson W., Lincoln J., Dhawan R., Opliger M.: "Evaluation of surface finish technology in the manufacture of Oxide-Oxide ceramic matrix composites," *Ceramics International*, 2021, 47(4), s. 5347–5363.
63. Binner J., Porter M., Baker B.: "Selection, processing, properties and applications of ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs - a review," *International Materials Reviews*, 2020, 65(7), s. 389–444.
64. Rajesh S.: "Micromechanics approach for the overall elastic properties of ceramic matrix composites incorporating defect structures." *Journal of Engineering for Gas Turbines & Power*, 2022, 144(3), 031026.
65. Lino Alves F. J., Baptista A. M., Marques A.T.: "Metal and ceramic matrix composites in aerospace engineering." *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering*, 2016, pp. 59–99.
66. An A. N., Chen J., Ming M., Chen M.: "Machining of SiC ceramic matrix composites: a review," *Chinese Journal of Aeronautics*, 2021, 34(4), s. 540–567.
67. Tawakoli T., Azarhoushang B.: "Intermittent grinding of ceramic matrix composites (CMCs) utilizing a developed segmented wheel," *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2011, 51(2), s. 112–119.
68. Dhanasekar S., Ganesan A. T., Rani T. L., Vinjamuri V. K., Nageswara Rao M., Shankar E., Misganaw Golie W.: "A comprehensive study of ceramic matrix composites for space applications." *Advances in Materials Science and Engineering*, 2022, 2022(1), 6160591.
69. Sivasubramanian P., Mayandi K., Arumugaprabu V., Rajini N., Rajesh S.: "History of composites and polymers. In *Polymer-based composites*" (s. 1-21), CRC Press, 2021.
70. Sari N. H., Suteja S., Fudholi A., Sutaryono Y. A., Maskur M., Srisuk R., Siengchin S.: "Evaluation of impact, thermo-physical properties, and morphology of cornhusk fiber-reinforced polyester composites." *Polymer Composites*, 2022, 43(5), s. 2771-2778.
71. Kumar S., Prasad L., Kumar S., Patel V. K.: "Physico-mechanical and Taguchi-designed sliding wear properties of Himalayan agave fiber reinforced polyester composite." *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(4), s. 3662-3671.
72. Sangthong S., Pongprayoon T., Yanumet N.: "Mechanical property improvement of unsaturated polyester composite reinforced with admicellar-treated sisal fibers." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, 40(6-7), s. 687-694.
73. Khanam P.N., Khalil H.P.S.A., Reddy G.R., Naidu S.V.: "Tensile, Flexural and Chemical Resistance Properties of Sisal Fibre Reinforced Polymer Composites: Effect of Fibre Surface Treatment." *J. Polym. Environ.*, 2011, 19, s. 115–119.
74. Shibata M., Takachiyo K. I., Ozawa K., Yosomiya R., Takeishi H.: "Biodegradable polyester composites reinforced with short abaca fiber." *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85(1), s. 129-138.
75. Yanen C., Aydoğmuş E.: "Characterization of thermo-physical properties of nanoparticle reinforced the polyester nanocomposite." *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2021, 10(2), p. 121-132.
76. Maradini G. D. S., Oliveira M. P., Guanaes G. M. D. S., Passamani G. Z., Carreira L. G., Boschetti W. T. N., de Oliveira B. F.: "Characterization of polyester nanocomposites reinforced with conifer fiber cellulose nanocrystals." *Polymers*, 2020, 12(12), 2838.

77. Divakaran N., Zhang X., Kale M. B., Senthil T., Mubarak S., Dhamodharan D., Wang J.: "Fabrication of surface modified graphene oxide/unsaturated polyester nanocomposites via in-situ polymerization: Comprehensive property enhancement." *Applied Surface Science*, 2020, 502, 144164.
78. Sallal H. A., Abdul-Hamead A. A., Othman F. M.: "Effect of nano powder (Al₂O₃-CaO) addition on the mechanical properties of the polymer blend matrix composite." *Defence Technology*, 2020, 16(2), s. 425-431.
79. Mehdipour-Ataei S., Aram E.: "High-end applications of unsaturated polyester composites. In *Applications of Unsaturated Polyester Resins*" (s. 421-439). Elsevier, 2023.
80. Asim M., Saba N., Jawaid M., Nasir M., Pervaiz M., Alothman O. Y.: "A review on phenolic resin and its composites." *Current Analytical Chemistry*, 2018, 14(3), s. 185-197.
81. Rajamanickam S. K., Manoharan M., Ganesan S., Natarajan P., Rajasekaran P.: "Mechanical and morphological characteristics study of chemically treated banana fiber reinforced phenolic resin composite with vajram resin." *Journal of Natural Fibers*, 2022, 19(12), s. 4731-4746.
82. Sulaiman S., Yunus R., Ibrahim N., Rezaei F.: "Effect of Hardener on Mechanical Properties of Carbon Fibre Reinforced Phenolic Resin Composites." *J. Eng.* 2008, 3, s. 79–86.
83. Wang D.C., Chang G.W., Chen Y.: "Preparation and Thermal Stability of Boron-Containing Phenolic Resin/clay Nanocomposites." *Polym. Degrad. Stab.*, 2008, 93, s. 125–133.
84. Ramlee N. A., Jawaid M., Yamani S. A. K., Zainudin E. S., Alamery S.: "Effect of surface treatment on mechanical, physical and morphological properties of oil palm/bagasse fiber reinforced phenolic hybrid composites for wall thermal insulation application." *Construction and Building Materials*, 2021, 276, 122239.
85. He Y., Duan R., Zhang Q., Xia T., Yan B., Zhou S., Huang J.: "Reinforce the mechanical toughness, heat resistance, and friction and wear resistance of phenolic resin via constructing self-assembled hybrid particles of graphite oxide and zirconia as nano-fillers." *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4, s. 317-323.
86. Santhosh M. S., Sasikumar R., Khadar S. D. A., Natrayan, L.: "Ammonium polyphosphate reinforced E-glass/phenolic hybrid composites for primary E-vehicle battery casings—a study on fire performance." *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2021, 24(1), s. 247-253.
87. Randhawa K. S., Patel A. D.: "A review on tribo-mechanical properties of micro-and nanoparticulate-filled nylon composites." *Journal of Polymer Engineering*, 2021, 41(5), s. 339-355.
88. Palabiyik M., Bahadur S.: "Mechanical and tribological properties of polyamide 6 and high density polyethylene polyblends with and without compatibilizer." *Wear*, 2000, 246, s. 149–158.
89. Liu, Phang I. Y., Shen L., Chow S. Y., Zhang W. D.: "Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites." *Macromolecules*, 2004, 37(19), s. 7214-7222.
90. Gackowski B. M., Sharma M., Koh X. Q., Seng D. H. L., Verma D., Raveenkumar V., Idapalapati S.: "Surface engineering of carbon nanotube-carbon fiber networks for enhanced strength in additive manufacturing of nylon composites." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2024, 186, 108383.
91. Huang S., Pan B., Xie M., Gao J., Zhao G., Niu Y., Wang H.: "Synergistic effects of graphene oxide and paraffin wax on the tribological properties of monomer casting nylon-6 composites." *Tribology International*, 2021, 154, 106726.

92. Mohammadzadeh M., Fidan I.: "Tensile performance of 3D-printed continuous fiber-reinforced nylon composites." *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2021, 5(3), 68.
93. Ali Z., Yan Y., Mei H., Cheng L., Zhang L.: "Effect of infill density, build direction and heat treatment on the tensile mechanical properties of 3D-printed carbon-fiber nylon composites." *Composite Structures*, 2023, 304, 116370.
94. Seydibeyoglu M. O., Mohanty A. K., Misra M.: *Fiber technology for fiber-reinforced composites*. Woodhead Publishing, 2017.
95. Wang Y., Feng J., Chen Z.: "Wetting of microstructured alumina fabricated by epitaxial growth of Al₄B₂O₉ whiskers." *Appl Surf Sci.*, 2015, 357, s. 766–770.
96. Xu J. Q., Chen Y. P., Shen J. N.: "Solvothermal preparation and gas sensing properties of ZnO whiskers." *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2006, 6(1), s. 248–253.
97. Wang T., Jiang W., Liu J.: "Simple and novel synthesis of zirconia whiskers from a phosphate flux." *Ceram Int.*, 2018, 45(4), s. 4514–4519.
98. Llorca J.: "Fatigue of particle-and whisker-reinforced metal-matrix composites." *Prog. Mater. Sci.*, 2002, 47(3), s. 283–353.
99. Han J. S., Jung S. Y., Kang D. S., Seo Y.B.: "Development of Flexible Calcium Carbonate for Papermaking Filler." *ACS Sustain Chem. Eng.*, 2020, 8(24), s. 8994–9001.
100. Gong J., Guo W., Wang K., Xiong J.: "Surface modification of magnesium hydroxide sulfate hydrate whiskers and its toughness and reinforcement for polyvinyl chloride." *Polym Compos.*, 2018, 39(10), s. 3676–3685.
101. Lao X., Xu X., Jiang W.: "In-situ synthesis of mullite-SiCw composite ceramics in Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ ternary system for solar heat transmission pipeline." *J Alloys Compd.*, 2019, 783, s. 460–467.
102. Han, W., Zhang R., Liu S., Zhang T., Yao X., Cao Y., Li B.: "Recent Advances in Whiskers: Properties and Clinical Applications in Dentistry." *International Journal of Nanomedicine*, 2024, s. 7071-7097.
103. Garay-Jimenez J. C., Gergeres D., Young A., Lim D. V., Turos E.: "Physical properties and biological activity of poly(butyl acrylate-styrene) nanoparticle emulsions prepared with conventional and polymerizable surfactants." *Nanomedicine.*, 2009, 5(4), s. 443–451.
104. Kedzior S. A., Gabriel V. A., Dubé M. A., Cranston E. D.: "Nanocellulose in Emulsions and Heterogeneous Water-Based Polymer Systems: a Review." *Adv Mater.*, 2020, 33(28), 2002404.
105. Zhang H., Zhang M.: "Effect of surface treatment of hydroxyapatite whiskers on the mechanical properties of bis-GMA-based composites." *Biomed Mater.*, 2010, 5(5), 054106.
106. Ferricio T. H.: "Basic principles for the selection and use of dispersed fillers." *Moscow: Chemistry*, 1981, 30, p.11.
107. Melnichenko M. A., Ershova O. V., Chuprova L. V.: "Influence of the composition of fillers on the properties of polymer composite materials." *Young scientist*. 2015, 16, s. 199–202.
108. Ershova O. V., Ivanovsky S. K., Chuprova L. V., Bakhaeva A. N.: "Modern composite materials based on a polymer matrix." *International Journal of Applied and Fundamental Research.*, 2015, 4(1), s. 14–18.
109. Ivanovsky S. K.: "The use of dispersed fillers to create composite materials based on a polymer matrix." *Young scientist.*, 2015, 95(15), s. 91–93.
110. Arkhireev V. P., Gotlib E. M., Ibragimov M. A., Naumov S. V.: "Nanocomposites based on siloxane rubbers and layered silicates." *Bulletin of the Kazan Technological University.*, 2010, 11, s. 514–518.

111. Mazitova A. K., Zaripov I. I., Aminova G. K., Ovod M. V., Suntsova N. L.: "Fillers for polymer composite materials." *Nanotekhnologii v Stroitel'stve*, 2022, 14(4), s. 294-299.
112. Kolosova A. S., Sokolskaya M. K., Vitkalova I. A., Torlova A. S., Pikalov E. S.: "Fillers for the modification of modern polymer composite materials." *Fundamental research.*, 2017, 10(3), s. 459-465.
113. Panova L. G.: "Fillers for polymeric composite materials." *Saratov: SGTU*, 2010, 64 s. 19.
114. Chawla K. K.: *Composite materials: science and engineering*. Springer Science & Business Media, 2012.
115. Mallick P. K.: *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*. CRC press, 2007.
116. Jaswal S., Gaur B.: „New trends in vinyl ester resins." *Reviews in Chemical Engineering*, 2014, 30(6), s. 567-581.
117. May, C.: *Epoxy resins: chemistry and technology.*, Routledge, 2018.
118. Pham H. Q., Marks M. J.: Epoxy resins. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.
119. Rudawska A.: Epoxy adhesives. Handbook of adhesive technology (3rd ed.). Boca Raton: CRC Press; 2017.
120. Amaral C., Rodriguez R., Garcia F., Junior L., Caralho E.: "Impact of aliphatic amine comonomers on DGEBA epoxy network properties." *Polym Eng Sci.*, 2013, 54(9), s. 2132-2138.
121. Pham H., Marks M.: Epoxy resins. Encyclopedia of polymers science and technology. 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmBH; 2005. s. 678-804.
122. Dornbusch M.: Basic chemistry of the epoxy group. In: Dornbusch M, Christ U, Rasing R, editors. Epoxy resins, fundamentals and applications. 1st ed. Romania: John Wiley & Sons Inc; 2016. s. 21-100.
123. Jin F. L., Li X., Park S. J.: "Synthesis and application of epoxy resins: a review." *J Ind Eng Chem.*, 2015, 29, s. 1-11.
124. Ratna D., Simon G.: "Thermal and mechanical properties of a hydroxyl-functional dendritic hyperbranched polymer and trifunctional epoxy resin blends." *Poly Eng Sci.*, 2001, 41(10), s. 1815-1822.
125. Unnikrishnan K. P., Thachil E. T.: "Toughening of epoxy resins." *Designed monomers and polymers*, 2006, 9(2), s. 129-152.
126. Hodgkin J. H., Simon G. P., Varley R. J. : "Thermoplastic toughening of epoxy resins: a critical review." *Polymers for advanced technologies*, 1998, 9(1), s. 3-10.
127. Unnikrishnan K. P., Eby Thomas T.: *Studies on the toughening of epoxy resins* (Doctoral dissertation, Department of Polymer Science and Rubber Technology), 2006.
128. Mohan P.: "A critical review: the modification, properties, and applications of epoxy resins." *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2013, 52(2), s. 107-125.
129. Paluvai N. R., Mohanty S., Nayak S. K.: „Synthesis and modifications of epoxy resins and their composites: a review." *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2014, 53(16), s. 1723-1758.
130. Ratna D.: "Modification of epoxy resins for improvement of adhesion: a critical review." *Journal of adhesion science and technology*, 2003, 17(12), s. 1655-1668.
131. Al-Shiblawi K. A., Pershin V. F., Yartsev V. P.: „Modification of epoxy resins: Modern condition and prospects. Part I. Modification of nanoparticles." *Advanced Materials & Technologies*, 2018, 2, s. 68-78.

132. Gonçalves F. A., Santos M., Cernadas T., Alves P., Ferreira, P.: „Influence of fillers on epoxy resins properties: A review.” *Journal of materials science*, 2022, 57(32), s. 15183-15212.
133. Aramide F. O., Atanda P. O., Olorunniwo O. O.: „Mechanical properties of a polyester fiber glass composite.” *Int J Compos Mater*, 2012, 2, s. 147–151.
134. Erden S., Sever K., Seki Y.: „Enhancement of the mechanical properties of glass/polyester composites via matrix modification glass/polyester composite siloxane matrix modification.” *Fibers Polym*, 2010, 11, s. 732–737.
135. Leonard L. W. H. , Wong K. J., Low K. O.: „Fracture behavior of glass fiber reinforced polyester composite.” *J Mater Design App Part L*, 2009, 223, s. 83–89.
136. Gupta N., Singh Brar B., Woldeesenbet E.: „Effect of filler addition on the compressive and impact properties of glass fibre reinforced epoxy.” *Bulletin of Materials Science*, 2001, 24, s. 219-223.
137. Hameed N., Sreekumar P. A., Francis B.: „Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly (styrene-co-acrylonitrile) modified epoxyresin/glass fibre composites.” *Compos Part A*, 2007, 38, s. 2422–2432.
138. Suresha B., Chandramohan G., Prakash J. N.: „The role of fillers on friction and slide wear characteristics in glassepoxy composite systems.” *J Minerals Mater Characterization Eng*, 2006, 5, s. 87–101.
139. Suresha B., Chandramohan G.: „Three-body abrasive wear behaviour of particulate-filled glass–vinyl ester composites.” *J Mater Process Techno*, 2008, 200, s. 306–311.
140. Khan Z. I., Arsad A., Mohamad Z., Habib U., Zaini M. A. A.: „Comparative study on the enhancement of thermo-mechanical properties of carbon fiber and glass fiber reinforced epoxy composites.” *Materials Today: Proceedings*, 2021, 39, s. 956-958.
141. Karimi S., Javadpour S.: „Comparison of the role of milled glass and carbon fibers on mechanical properties of (bisphenol A)-based epoxy composites.” *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2018, 24(2), s. 130-138.
142. Ekşi S., Genel K.: „Comparison of mechanical properties of unidirectional and woven carbon, glass and aramid fiber reinforced epoxy composites.” *Acta Physica Polonica A*, 2017, 132(3), s. 879-882.
143. Prashanth S., Subbaya K. M., Nithin K., Sachhidananda S.: „Fiber reinforced composites-a review.” *J. Mater. Sci. Eng*, 2017, 6(3), s. 2-6.
144. Balaji A., Purushothaman R., Udhayasankar R., Vijayaraj S., Karthikeyan B.: „Study on Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Banana Fiber-Reinforced Epoxy Composites.” *J. Bio Tribo-Corrosion*, 2020, 6, 60.
145. Shivamurthy B., Thimmappa B.H.S., Monteiro J.: „Sliding wear, mechanical, flammability, and water intake properties of banana short fiber/Al(OH)₃/epoxy composites.” *J. Nat. Fibers*, 2020, 17, s. 337–345.
146. Balaji A., Karthikeyan B., Swaminathan J.: „Comparative mechanical, thermal, and morphological study of untreated and NaOH-treated bagasse fiber-reinforced cardanol green composites.” *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, 2019, 2, s. 125–132.
147. Reddy P.V., Reddy R.V.S., Rajendra Prasad P., Mohana Krishnu D., Reddy R.M., Rao H.R.: „Evaluation of Mechanical and Wear Performances of Natural Fiber Reinforced Epoxy Composites.” *J. Nat. Fibers*, 2022, 19, s. 2218–2231.
148. Biswas S., Kindo S., Patnaik A.: „Effect of fiber length on mechanical behavior of coir fiber reinforced epoxy composites.” *Fibers Polym.*, 2011, 12, s. 73–78.

149. Maharana S. M., Samal P., Dehury J., Mohanty P.P.: „Effect of fiber content and orientation on mechanical properties of epoxy composites reinforced with jute and Kevlar.” *Mater. Today Proc.*, 2020, 26, s. 273–277.
150. Hossain S., Rahman M. M., Jamwal A., Gupta P., Thakur S., Gupta S.: „Processing and characterization of pine epoxy based composites.” *AIP Conf. Proc.*, 2019, 2148, 030017.
151. Sinha E., Panigrahi S.: „Effect of Plasma Treatment on Structure, Wettability of Jute Fiber and Flexural Strength of its Composite.” *J. Compos. Mater.*, 2009, 43, s. 1791–1802.
152. de Paiva F. F. G.; de Maria V. P. K., Torres G. B., Dognani G., dos Santos R. J., Cabrera F. C., Job A. E.: „Sugarcane bagasse fiber as semi-reinforcement filler in natural rubber composite sandals.” *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 2018, 21, s. 326–335.
153. Mysamy K., Rajendran I.: „Investigation on physio-chemical and mechanical properties of raw and alkali-treated Agave americana fiber.” *J. Reinf. Plast. Compos.*, 2010, 29, s. 2925–2935.
154. Sinha A. K., Narang H. K., Bhattacharya S.: „Mechanical properties of natural fibre polymer composites.” *J. Polym. Eng.* 2017, 37, s. 879–895.
155. Boopalan M., Niranjana M., Umapathy M. J.: „Study on the mechanical properties and thermal properties of jute and banana fiber reinforced epoxy hybrid composites.” *Compos. Part B Eng.*, 2013, 51, s. 54–57.
156. Venkateshwaran N., Elaya Perumal A., Arunsundaranayagam D.: Fiber surface treatment and its effect on mechanical and visco-elastic behaviour of banana/epoxy composite.” *Mater. Des.*, 2013, 47, s. 151–159.
157. Punyamurthy R., Sampathkumar, D., Bennehalli B., Patel R., Venkateshappa S. C.: „Abaca Fiber Reinforced Epoxy Composites: Evaluation of Impact Strength.” *Int. J. Sci. Basic Appl. Res.*, 2014, 4531, s. 305–317.
158. Djafari Petroudy S. R. R.: „Physical and mechanical properties of natural fibers. In *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction.*” Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2017; s. 59–83,
159. Biswas S., Kindo S., Patnaik A.: „Effect of fiber length on mechanical behavior of coir fiber reinforced epoxy composites.” *Fibers Polym.*, 2011, 12, s. 73–78.
160. Maharana S. M., Pradhan A. K., Pandit M. K.: (2022). „Performance evaluation of mechanical properties of nanofiller reinforced jute-kevlar hybrid composite.” *Journal of Natural Fibers*, 2022, 19(3), s. 984-998.
161. Bledzki A. K., Gassan J.: „Composites reinforced with cellulose based fibres.” *Prog. Polym. Sci.*, 1999, 24, s. 221–274.
162. Xu C., Gu Y., Yang Z., Li M., Li Y., Zhang Z.: „Mechanical properties of surface-treated ramie fiber fabric/epoxy resin composite fabricated by vacuum-assisted resin infusion molding with hot compaction.” *J. Compos. Mater.*, 2016, 50, s. 1189–1198.
163. Kumar R., Kumar K., Sahoo P., Bhowmik S.: „Study of Mechanical Properties of Wood Dust Reinforced Epoxy Composite.” *Procedia Mater. Sci.*, 2014, 6, s. 551–556.
164. Kumar R., Kumar K., Bhowmik S.: „Optimization of Mechanical Properties of Epoxy based Wood Dust Reinforced Green Composite Using Taguchi Method.” *Procedia Mater. Sci.*, 2014, 5, s. 688–696.
165. Zhang K., Wang F., Liang W., Wang Z., Duan Z., Yang B.: „Thermal and Mechanical Properties of Bamboo Fiber Reinforced Epoxy Composites.” *Polymers*, 2018, 10, 608.
166. Szlezzyngier W.: *Tworzywa sztuczne t.III*, Wydawnictwo Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 1998.

167. Wirpsza Z.: „Technologia ogólna polimerów”, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom, 1997.
168. Kacperski M.: “Polymer nanocomposites. part 1. general characteristics, fillers and nanocomposites based on thermosetting polymers”, *Polimery*, 2002, 47(11), s. 801–807.
169. Piecyk L., “Tworzywa sztuczne i Chemia”, 2003, **3**, 52-.
170. Spanoudakis J., Young R. J.: “Crack propagation in a glass particle-filled epoxy resin. Part 1: Effect of particle volume fraction and size.” *J.Mater.Sci.*, 1984, 19(2), s. 473–486.
171. Spanoudakis J., Young R.J.: “Crack propagation in a glass particle-filled epoxy resin. part 2. effect of particle matrix adhesion.” *J.Mater.Sci.*, 1984, 19(2), s. 487–498.
172. Srivastava V. K., Shembekar P. S.: “Tensile and fracture properties of epoxy resin filled with flyash particles.” *J.Mater.Sci.*, 1990, 25(8), s. 3513–3516.
173. Nakamura Y., Yamaguchi M., Okubo M., Matsumoto T.: “Effect of particle size on impact properties of epoxy resin filled with angular shaped silica particles.” *Polymer*, 1991, 32(16), s. 2976–2979.
174. Nakamura Y., Yamaguchi M., Kitayama A., Okubo M., Matsumoto T.: “Effect of particle size on fracture toughness of epoxy resin filled with angular-shaped silica.” *Polymer*, 1991, 32(12), s. 2221–2229.
175. Nakamura Y., Yamaguchi M., Okubo M., Matsumoto T.: “Effects of particle size on mechanical and impact properties of epoxy resin filled with spherical silica.” *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 45(7), s. 1281–1289.
176. Moloney A. C., Kausch H. H., Kaiser T., Beer H. R.: “Parameters determining the strength and toughness of particulate filled epoxide resins.” *Journal of Materials Science*, 1987, 22(2), s. 381–393.
177. Moloney A.C., Kausch H.H., Stieger H.R., “The fracture of particulate-filled epoxide resins”, *Journal of Materials Science*, (1983) **18(1)**, 208-216.
178. Sautereau H., Maazouz A., Gerard J. F., Trotignon J. P.: “Fatigue behaviour of glass bead filled epoxy.” *Journal of Materials Science*, 1995, 30(7), s. 1715-1718.
179. Lee J., Yee A.F.: “Fracture of glass bead/epoxy composites: on micro-mechanical deformations.” *Polymer*, 2000, 41, s. 8363-8373.
180. Lee J., Yee A.F.: “Role of inherent matrix toughness on fracture of glass bead filled epoxies.” *Polymer*, 2000, 41, s. 8375-8385.
181. Lee J., Yee A.F.: “Fracture of glass bead/epoxy composites: on micro-mechanical deformations.” *Polymer*, 2000, 41, s. 8363-8373.
182. Lee J., Yee A.F.: “Role of inherent matrix toughness on fracture of glass bead filled epoxies.” *Polymer*, 2000, 41, s. 8375-8385.
183. Fellahi S., Chikhi N., Bakar M.: “Modification of epoxy resin with kaolin as a toughening agent.” *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 82, s. 861-878.
184. Bagheri R., Marouf B. T., Pearson R. A.: “Rubber-toughened epoxies: A critical review.” *Polym. Rev.*, 2009, 49, s. 201–225.
185. Sultan J. N., McGarry F. J.: “Effect of rubber particle size on deformation mechanisms in glassy epoxy.” *Polym. Eng. Sci.*, 1973, 13, s. 29–34.
186. Garg A. C., Mai Y. W.: “Failure mechanisms in toughened epoxy resins: A review.” *Compos. Sci. Technol.*, 1988, 31, s. 179–223.
187. Chen J., Kinloch A. J., Sprenger S., Taylor, A. C.: “The mechanical properties and toughening mechanisms of an epoxy polymer modified with polysiloxane-based core-shell particles.” *Polymer*, 2013, 54, p. 4276–4289.

188. Lovell P. A., McDonald J., Saunders D. E. J., Young R. J.: "Studies of rubber-toughened poly(methyl methacrylate): 1. Preparation and thermal properties of blends of poly(methyl methacrylate) with multiple-layer toughening particles." *Polymer*, 1993, 34, s. 61–69.
189. Liu J., Thompson Z. J., Sue H. J., Bates F. S., Hillmyer M. A., Dettloff M., Jacob G., Verghese N., Pham H.: "Toughening of epoxies with block copolymer micelles of wormlike morphology." *Macromolecules*, 2010, 43, s. 7238–7243.
190. Oldak R. K., Hydro R. M., Pearson R. A.: "On the Use of Triblock Copolymers as Toughening Agents for Epoxies." Adhesion Society: Tampa, FL, 2007.
191. Ruzette A. V., Leibler L.: "Block copolymers in tomorrow's plastics." *Nat. Mater.*, 2005, 4, s. 19–31.
192. Ritzenthaler S., Court F., David L., Girard-Reydet E., Leibler L., Pascault J. P.: "ABC triblock copolymers/epoxydiamine blends. 1. Keys to achieve nanostructured thermosets." *Macromolecules*, 2002, 35, s. 6245–6254.
193. Wu S., Guo Q., Kraska M., Stϕuhn B., Mai Y.W.: "Toughening epoxy thermosets with block ionomers: The role of phase domain size." *Macromolecules*, 2013, 46, p. 8190–8202.
194. Wu S., Guo Q., Peng S., Hameed N., Kraska M., Stuhn B., Mai Y. W.: "Toughening epoxy thermosets with block ionomer complexes: A nanostructure–mechanical property correlation." *Macromolecules*, 2012, 45, s. 3829–3840.
195. Williams J. G.: "Particle toughening of polymers by plastic void growth." *Compos. Sci. Technol.*, 2010, 70, s. 885–891.
196. Marouf B. T.: "Effect of microstructure factors on fracture behavior of clay-rubber-epoxy hybrid nanocomposites", Ph.D. Dissertation, Sharif University of Technology: IR 2009.
197. Chen J., Taylor A.: "Epoxy modified with triblock copolymers: Morphology, mechanical properties and fracture mechanisms." *J. Mater. Sci.*, 2012, 47, s. 4546–4560.
198. Wu J., Thio Y. S., Bates F. S.: "Structure and properties of PBO–PEO diblock copolymer modified epoxy." *J. Polym. Sci. Part B- Polym. Phys.*, 2005, 43, s. 1950–1965.
199. Wang G. T.: "On fracture toughness and fatigue resistance of polymer/nanoparticle composites." Ph.D. Dissertation, University of Sydney, Australia, 2010.
200. Qu C. B., Wu T., Huang G. W., Li N., Li M., Ma J. L., Liu Y., Xiao H. M.: „Improving Cryogenic Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Composites Based on Epoxy Resin Toughened by Hydroxyl-Terminated Polyurethane." *Compos. Part B Eng.*, 2021, 210, 108569.
201. Peng Y. J., He X., Wu Q., Sun P. C., Wang C. J., Liu X. Z.: „A new recyclable crosslinked polymer combined polyurethane and epoxy resin." *Polymer*, 2018, 149, s. 154-163.
202. Chen D. S., Ma C. C. M., Hsia H. C., Wang W. N., Lin, S. R.: (1994). „Preparation and characterization of cryogenic adhesives. I. Glycidyl-terminated polyurethane resins." *Journal of applied polymer science*, 194, 51(7), s. 1199-1206.
203. Harani H., Fellahi S., Bakar M.: „Toughening of epoxy resin using synthesized polyurethane prepolymer based on hydroxyl-terminated polyesters." *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 70(13), s. 2603-2618.
204. Raymond M. P., Bui V. T.: „Epoxy/castor oil graft interpenetrating polymer networks." *Journal of applied polymer science*, 1998, 70(9), s. 1649-1659.
205. Wang H. H., Chen J. C.: „Modification and compatibility of epoxy resin with hydroxyl-terminated or amine-terminated polyurethanes." *Polymer Engineering & Science*, 1995, 35(18), s. 1468-1475.
206. Li Y., Mao S.: „A study on the glass transition behavior and morphology of semi-interpenetrating polymer networks." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1996, 34(12), p. 2371-2375.

207. Sung P. H., Wu W. G.: „Graft copolymer networks of polyurethane and epoxy structures I. Dynamic mechanical properties.” *European polymer journal*, 1994, 30(8), s. 905-909.
208. Chen S., Tian Y., Chen L., Hu T.: „Epoxy resin/polyurethane hybrid networks synthesized by frontal polymerization.” *Chemistry of materials*, 2006, 18(8), s. 2159-2163.
209. Bakar M., Duk R., Przybyłek M., Kostrzewa M.: „Mechanical and thermal properties of epoxy resin modified with polyurethane.” *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2009, 28(17), s. 2107-2118.
210. Cristea M., Ibanescu S., Cascaval C. N.: „Dynamic mechanical analysis of polyurethane-epoxy interpenetrating polymer networks.” *High Perform Polym*, 2009, 21, s. 608-623.
211. Wang C., Jia J.: „Tłumienie i właściwości mechaniczne usieciowanych poliuretanowo-epoksydowych sieci polimerowych.” *High Perform Polym*, 2014, 26, s. 240-244.
212. Shi M, Zheng J, Huang Z.: „Synteza prepolimerów poliuretanowych i właściwości tłumiące kompozytów poliuretanowo-epoksydowych.” *Adv Sci Lett*, 2011, 4, s. 740-744.
213. Natarajan K., Anu K. S.: „Nanoclay Reinforced Polyurethane-Epoxy Blend: A Review.” *Int J Res Eng Adv Technol*, 2015, 3, s. 78-90.
214. Pan C. Y., Qi L. W., Liu Y.: „Poprawa właściwości żywicy epoksydowej przy użyciu prepolimerów przygotowanych z diizocyjanianów i 3,9-dihydroksyetylo-3',9'-dibenzyl-1,5,7,11-tetraoksaspiro(5,5)undekanu.” *Eur Polym J*, 1999, 35, s. 1813-1819.
215. Patel R., Shah M., Hirani A.: „Studies on flame retardant polyurethanes and their blends with epoxy resin for nano-composite and nanocoating applications.” *Int J Innov Res Sci Eng Technol*, 2014, 3, s. 13374-13383.
216. Ong S., Ismail J., Bakar M. A., Rahman I. A., Sipaut C. S., Chee C. K.: „Polyurethane-modified epoxy resin: Solventless preparation and properties.” *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 111(6), s. 3094-3103.
217. Zhang K., Huang J., Wang Y., Li W., Nie X.: „Eco-friendly epoxy-terminated polyurethane-modified epoxy resin with efficient enhancement in toughness.” *Polymers*, 2023, 15(13), 2803.
218. Yasmin A., Abot J. L., Daniel I. M.: „Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing.” *Scripta materialia*, 2003, 49(1), s. 81-86.
219. Wang K., Chen L., Wu J., Toh M. L., He C., Yee A. F.: „Epoxy nanocomposites with highly exfoliated clay: Mechanical properties and fracture mechanisms.” *Macromolecules*, 2005, 38(3), s. 788-800.
220. Kinloch A. J., Taylor, A. C.: „The mechanical properties and fracture behaviour of epoxy-inorganic micro-and nano-composites.” *Journal of Materials Science*, 2006, 41, s. 3271-3297.
221. Mohan T. P., Kumar M. R., Velmurugan R.: „Mechanical and barrier properties of epoxy polymer filled with nanolayered silicate clay particles.” *Journal of Materials Science*, 2006, 41, s. 2929-2937.
222. Shokrieh M. M., Kefayati A. R., Chitsazzadeh M.: „Fabrication and mechanical properties of clay/epoxy nanocomposite and its polymer concrete.” *Materials & Design*, 2012, 40, s. 443-452.
223. Al-Qadhi M., Merah N., Gasem Z. M.: „Mechanical properties and water uptake of epoxy-clay nanocomposites containing different clay loadings.” *Journal of Materials Science*, 2013, 48, s. 3798-3804.

224. Xidas P. I., Triantafyllidis K. S.: „Effect of the type of alkylammonium ion clay modifier on the structure and thermal/mechanical properties of glassy and rubbery epoxy–clay nanocomposites.” *European Polymer Journal*, 2010, 46(3), s. 404-417.
225. Wang L., Wang K., Chen L., Zhang Y., He C.: „Preparation, morphology and thermal/mechanical properties of epoxy/nanoclay composite.” *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 2006, 37(11), s. 1890-1896.
226. Ha S. R., Ryu S. H., Park S. J., Rhee K. Y.: „Effect of clay surface modification and concentration on the tensile performance of clay/epoxy nanocomposites.” *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 448(1-2), s. 264-268.
227. Zerda A. S., Lesser A. J.: „Intercalated clay nanocomposites: morphology, mechanics, and fracture behavior.” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2001, 39(11), s. 1137-1146.
228. Vijayan P. P., Puglia D., Pionteck J., Kenny J. M., Thomas S.: „Liquid-rubber-modified epoxy/clay nanocomposites: effect of dispersion methods on morphology and ultimate properties.” *Polymer Bulletin*, 2015, 72, s. 1703-1722.
229. Zilg C., Thomann R., Finter J., Mülhaupt R.: „The influence of silicate modification and compatibilizers on mechanical properties and morphology of anhydride-cured epoxy nanocomposites.” *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000, 280(1), s. 41-46.
230. Wetzell B., Hauptert F., Zhang M. Q.: „Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance.” *Composites science and technology*, 2003, 63(14), s. 2055-2067.
231. Xian G., Walter R., Hauptert F.: „A synergistic effect of nano-TiO₂ and graphite on the tribological performance of epoxy matrix composites.” *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(3), s. 2391-2400.
232. Chatterjee A., Islam M. S.: „Fabrication and characterization of TiO₂–epoxy nanocomposite.” *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 487(1-2), s. 574-585.
233. Al-Turaif H. A.: „Effect of nano TiO₂ particle size on mechanical properties of cured epoxy resin.” *Progress in Organic Coatings*, 2010, 69(3), s. 241-246.
234. Carballeira P., Hauptert F.: „Toughening effects of titanium dioxide nanoparticles on TiO₂/epoxy resin nanocomposites.” *Polymer composites*, 2010, 31(7), s. 1241-1246.
235. Bittmann B., Hauptert F., Schlarb A. K.: „Preparation of TiO₂/epoxy nanocomposites by ultrasonic dispersion and their structure property relationship.” *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, 18(1), s. 120-126.
236. Bal S.: „Experimental study of mechanical and electrical properties of carbon nanofiber/epoxy composites.” *Materials & Design*, 2010, 31(5), s. 2406-2413.
237. Ladani R. B., Wu S., Kinloch A. J., Ghorbani K., Zhang J., Mouritz A. P., Wang C. H.: „Improving the toughness and electrical conductivity of epoxy nanocomposites by using aligned carbon nanofibres.” *Composites Science and Technology*, 2015, 117, s. 146-158.
238. Ma P. C., Siddiqui N. A., Marom G., Kim J. K.: „Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review.” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41(10), s. 1345-1367.
239. Raimondo M., Guadagno L., Vertuccio L., Naddeo C., Barra G., Spinelli G., Lafdi, K.: „Electrical conductivity of carbon nanofiber reinforced resins: Potentiality of Tunneling Atomic Force Microscopy (TUNA) technique.” *Composites Part B: Engineering*, 2018, 143, s. 148-160.
240. Ghasemi A. R., Mohammadi M. M., Mohandes M.: „The role of carbon nanofibers on thermo-mechanical properties of polymer matrix composites and their effect on reduction of residual stresses.” *Composites Part B: Engineering*, 2015, 77, s. 519-527.

241. Pervin F., Zhou Y., Rangari V. K., Jeelani S.: „Testing and evaluation on the thermal and mechanical properties of carbon nano fiber reinforced SC-15 epoxy.” *Materials Science and Engineering: A*, 2005, 405(1-2), s. 246-253.
242. Rana S., Alagirusamy R., Joshi M.: „Development of carbon nanofibre incorporated three phase carbon/epoxy composites with enhanced mechanical, electrical and thermal properties.” *Composites part a: applied science and manufacturing*, 2011, 42(5), s. 439-445.
243. Feng L., Xie N., Zhong J.: „Carbon nanofibers and their composites: a review of synthesizing, properties and applications.” *Materials*, 2014, 7(5), s. 3919-3945.
244. Ogbonna V. E., Popoola A. P. I., Popoola O. M.: „A review on recent advances on the mechanical and conductivity properties of epoxy nanocomposites for industrial applications.” *Polymer Bulletin*, 2023, 80(4), s. 3449-3487.
245. Roy S., Petrova R. S., Mitra S.: „Effect of carbon nanotube (CNT) functionalization in epoxy-CNT composites.” *Nanotechnology reviews*, 2018, 7(6), s. 475-485.
246. Neto J. S. S., Banea M. D., Cavalcanti D. K. K., Queiroz H. F. M., Aguiar R. A. A.: „Analysis of mechanical and thermal properties of epoxy multiwalled carbon nanocomposites.” *Journal of Composite Materials*, 2020, 54(30), s. 4831-4840.
247. Smoleń P., Czujko T., Komorek Z., Grochala D., Rutkowska A., Osiewicz-Powężka M.: „Mechanical and electrical properties of epoxy composites modified by functionalized multiwalled carbon nanotubes.” *Materials*, 2021, 14(12), 3325.
248. Backes E. H., Sene T. S., Passador F. R., Pessan L. A.: „Electrical, thermal and mechanical properties of epoxy/CNT/calcium carbonate nanocomposites.” *Materials Research*, 2017, 21, e20170801.
249. Akcin Y., Karakaya S., Soykasap O.: „Electrical, thermal and mechanical properties of CNT treated prepreg CFRP composites.” *Materials Sciences and Applications*, 2016, 7(09), 465.
250. Vahedi F., Shahverdi H. R., Shokrieh M. M., Esmkhani M.: „Effects of carbon nanotube content on the mechanical and electrical properties of epoxy-based composites.” *New Carbon Materials*, 2014, 29(6), s. 419-425.
251. Yakovlev E. A., Yakovlev N., Gorshkov N. V., Yudintseva T., Burmistrov I., Lyamina G.: „Enhancement of mechanical and electrical properties of epoxy-based composites filled with intact or oxidized carbon nanotubes.” *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*, 2019, 10(3).
252. King J. A., Klimek D. R., Miskioglu I., Odegard G. M.: „Mechanical properties of graphene nanoplatelet/epoxy composites.” *Journal of applied polymer science*, 2013, 128(6), s. 4217-4223.
253. King J. A., Klimek D. R., Miskioglu I., Odegard G. M.: „Mechanical properties of graphene nanoplatelet/epoxy composites.” *Journal of Composite Materials*, 2015, 49(6), s. 659-668.
254. Wang F., Drzal L. T., Qin Y., Huang Z.: „Mechanical properties and thermal conductivity of graphene nanoplatelet/epoxy composites.” *Journal of materials science*, 2015, 50, s. 1082-1093.
255. Ahmadi-Moghadam B., Sharafimasoleh M., Shadlou S., Taheri F.: „Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical response of graphene/epoxy composites.” *Materials & Design*, 2015, 66, s. 142-149.
256. Li Y., Zhang H., Porwal H., Huang Z., Bilotti E., Peijs T.: „Mechanical, electrical and thermal properties of in-situ exfoliated graphene/epoxy nanocomposites.” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 95, s. 229-236.

257. Netkueakul W., Fischer B., Walder C., Nüesch F., Rees M., Jovic M., Wang J.: „Effects of combining graphene nanoplatelet and phosphorous flame retardant as additives on mechanical properties and flame retardancy of epoxy nanocomposite.” *Polymers*, 2020, 12(10), 2349.
258. Han Z., Fina A.: „Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review.” *Progress in polymer science*, 2011, 36(7), s. 914-944.
259. Rafiee M., Nitzsche F., Laliberte J., Hind S., Robitaille F., Labrosse M. R.: „Thermal properties of doubly reinforced fiberglass/epoxy composites with graphene nanoplatelets, graphene oxide and reduced-graphene oxide.” *Composites Part B: Engineering*, 2019, 164, s. 1-9.
260. Naresh K., Khan K. A., Umer R.: „Experimental characterization and modeling multifunctional properties of epoxy/graphene oxide nanocomposites.” *Polymers*, 2021, 13(16), 2831.
261. Yu Z., Wang Z., Li H., Teng J., Xu L.: „Shape memory epoxy polymer (SMEP) composite mechanical properties enhanced by introducing graphene oxide (GO) into the matrix.” *Materials*, 2019, 12(7), 1107.
262. Jia Q. M., Zheng M. S., Chen H. X., Shen R. J.: „Morphologies and properties of polyurethane/epoxy resin interpenetrating network nanocomposites modified with organoclay.” *Mater. Lett.*, 2006, 60, s. 1306–1309.
263. Jia Q. M., Zheng M., Zhu Y. C., Li J. B., Xu C. Z.: „Effects of organophilic montmorillonite on hydrogen bonding, free volume and glass transition temperature of epoxy resin/polyurethane interpenetrating polymer networks.” *Eur. Polym. J.*, 2007, 43, s. 35–42.
264. Jia Q., Shan S., Wang Y., Gu L., Li J.: „Tribological performance and thermal behavior of epoxy resin nanocomposites containing polyurethane and organoclay.” *Polym. Adv. Technol.* 2008, 19, s. 859–864.
265. Bakar M., Kostrzewa M., Hausnerová B., Sar K.: „Preparation and property evaluation of nanocomposites based on polyurethanemodified epoxy/montmorillonite systems.” *Adv. Polym. Technol.*, 2010, 29, s. 237–248.
266. Kostrzewa M., Hausnerova B., Bakar M., Pająk K.: „Preparation and characterization of an epoxy resin modified by a combination of MDI-based polyurethane and montmorillonite.” *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 122, s. 3237–3247.
267. Li J.: „High performance epoxy resin nanocomposites containing both organic montmorillonite and castor oil-polyurethane.” *Polym. Bull.*, 2006, 56, s. 377–384.
268. Chen S., Wang Q., Wang T.: „Damping, thermal, and mechanical properties of carbon nanotubes modified castor oil-based polyurethane/epoxy interpenetrating polymer network composites.” *Mater. Des.*, 2012, 38, s. 47–52.
269. Xu K., Chen R., Wang C., Sun Y., Zhang J., Liu Y., Xie H., Cheng R.: „Organomontmorillonite-modified soybean oil-based polyurethane/epoxy resin interpenetrating polymer networks (IPNs).” *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016, 126, s. 1253–1260.
270. Dutta S., Karak N., Saikia J.P., Konwar B.K.: „Biocompatible epoxy modified bio-based polyurethane nanocomposites: Mechanical property, cytotoxicity and biodegradation.” *Bioresour. Technol.*, 2009, 100, s. 6391–6397.
271. Bahramnia H., Semnani H. M., Habibolahzadeh A., Abdoos H.: „Epoxy/polyurethane hybrid nanocomposite coatings reinforced with MWCNTs and SiO₂ nanoparticles: Processing, mechanical properties and wear behavior.” *Surface and Coatings Technology*, 2021, 415, 127121.

272. Jia L., Qi P., Shi K., Liu X., Ma W., Lin S., Yang X.: „High performance epoxy-based composites for cryogenic use: A approach based on synergetic strengthening effects of epoxy grafted polyurethane and NH₂-MWCNTs.” *Compos. Sci. Technol.*, 2019, 184, 107865.
273. Doley S., Sarmah A., Sarkar C., Dolui S.K.: „In situ development of bio-based polyurethane-blend-epoxy hybrid materials and their nanocomposites with modified graphene oxide via non-isocyanate route.” *Polym. Int.*, 2018, 67, s. 1062–1069.
274. Bahramnia, H.; Semnani, H.M.; Habibolahzadeh, A.; Abdoos, H. Epoxy/polyurethane hybrid nanocomposite coatings reinforced with MWCNTs and SiO₂ nanoparticles: Processing, mechanical properties and wear behavior. *Surf. Coat. Technol.* 2021, 415, 127121.
275. Doley S., Sarmah A., Sarkar C., Dolui S.K.: „In situ development of bio-based polyurethane-blend-epoxy hybrid materials and their nanocomposites with modified graphene oxide via non-isocyanate route.” *Polym. Int.*, 2018, 67, s. 1062–1069.
276. Huo L., Wang D., Liu H., Jia P., Gao J.: „Cytotoxicity, dynamic and thermal properties of bio-based rosin-epoxy resin/castor oil polyurethane/carbon nanotubes bionanocomposites.” *Journal of Biomaterials science, Polymer edition*, 2016, 27(11), s. 1100-1114.
277. He Y., Zhang Y., Xu X., Zhu Y., Liu Y., Yuan J., Men X.: „Enhancement on the thermal and tribological behaviors of polyurethane/epoxy-based interpenetrating network composites by orientationally aligned CNF/MXene/WPU aerogels.” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2024, 187, 108477.
278. Aradhana R., Mohanty S., Nayak S.K.: „High performance epoxy nanocomposite adhesive: Effect of nanofillers on adhesive strength, curing and degradation kinetics.” *Int J Adhes Adhes*, 2018, 84, s. 238–249.
279. Sun J., Kyu S., Jin S., Lee Y.: „Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Improved flame retardant properties of epoxy resin by fluorinated MMT / MWCNT additives.” *J Anal Appl Pyrolysis*, 2010, 89, s. 225–232.
280. Kyu S., Chol B., Sun J., Jin S., Lee Y.: „Journal of Industrial and Engineering Chemistry Flame retardant epoxy complex produced by addition of montmorillonite and carbon nanotube.” *J Ind Eng Chem*, 2010, 16, s. 891–895.
281. Nguyen T. A., Nguyen Q. T., Bach T. P.: „Mechanical Properties and Flame Retardancy of Epoxy Resin / Nanoclay / Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites” *Journal of Chemistry*, 2019, 2019(1), 3105205.
282. Zeng S., Shen M., Xue Y., Zheng Y., Zhang K., Han Y.: „Controllable mechanical properties of epoxy composites by incorporating self-assembled carbon nanotube – montmorillonite.” *Compos Part B*, 2019, 164, s. 368–376.
283. Thakur A. K., Kumar P., Srinivas J.: „Studies on Effective Elastic Properties of CNT/Nano-Clay Reinforced Polymer Hybrid Composite.” *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, 2016, 115.
284. Wang Z., Xu C., Zhao Y., Zhao D., Wang Z., Li H.: „Fabrication and mechanical properties of exfoliated clay – CNTs / epoxy nanocomposites.” *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 490(1-2), s. 481-487.
285. Yazik M. M., Sultan M. T. H., Mazlan N., Talib A. A., Naveen J., Shah A. U. M., Safri S. N. A.: „Effect of hybrid multi-walled carbon nanotube and montmorillonite nanoclay content on mechanical properties of shape memory epoxy nanocomposite.” *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(3), s. 6085-6100.
286. Kazemi-Khasragh E., Bahari-Sambran F., Platzer C., Eslami-Farsani R.: „The synergistic effect of graphene nanoplatelets–montmorillonite hybrid system on tribological behavior of epoxy-based nanocomposites.” *Tribology International*, 2020, 151, 106472.

287. Tangetal P.: "Layered montmorillonite/3d carbon nanotube net works for epoxy composites with enhanced mechanical strength and thermal properties." *ACS Appl. Nano Mater.*, 2022, 5(6), s. 8343–8352.
288. Guadagno L., Raimondo M., Vittoria V., Vertuccio L., Naddeo C., Russo S., Tucci V.: „Development of epoxy mixtures for application in aeronautics and aerospace.” *Rsc Advances*, 2014, 4(30), s. 15474-15488.
289. Paipetis, A., & Kostopoulos, V. (Eds.). (2012). *Carbon nanotube enhanced aerospace composite materials: a new generation of multifunctional hybrid structural composites* (Vol. 188). Springer Science & Business Media.
290. E. Ghassemieh: *Materials in automotive application, state of the art and prospects*, INTECH Open Access Publisher, 2011.
291. Davoodi M. M., Sapuan S. M., Ahmad D., Ali A., Khalina A., Jonoobi M.: „Mechanical properties of hybrid kenaf/glass reinforced epoxy composite for passenger car bumper beam.” *Materials & Design*, 2010, 31(10), s. 4927-4932.
292. Talib A. A., Ali A., Badie M. A., Lah N. A. C., Golestaneh A. F.: „Developing a hybrid, carbon/glass fiber-reinforced, epoxy composite automotive drive shaft.” *Materials & Design*, 2010, 31(1), s. 514-521.
293. Badie M. A., Mahdi E., Hamouda A. M. S.: „An investigation into hybrid carbon/glass fiber reinforced epoxy composite automotive drive shaft.” *Materials & Design*, 2011, 32(3), s. 1485-1500.
294. Hollaway, L. C.: *Advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composites for structural applications: 16. Advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composite materials in bridge engineering: materials, properties and applications in bridge enclosures, reinforced and prestressed concrete beams and columns*. Elsevier Inc., 2013
295. Soudki K., Alkhrdaji T.: „Guide for the design and construction of externally bonded FRP systems for strengthening concrete structures (ACI 440.2 R-02)”. *Structures Congress 2005: Metropolis and Beyond.*, 2005, s. 1-8
296. Atta A. M., El-Saeed A. M., El-Mahdy G. M., Al-Lohedan H. A.: „Application of magnetite nano-hybrid epoxy as protective marine coatings for steel.” *RSC advances*, 2015, 5(123), s. 101923-101931.
297. Spee T., Van Duivenbooden C., Terwoert, J.: „Epoxy resins in the construction industry.” *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2006, 1076(1), s. 429-438.
298. Rahman M. M., Akhtarul Islam M.: „Application of epoxy resins in building materials: progress and prospects”. *Polymer Bulletin*, 2022, 79(3), s 1949-1975.
299. Mohanty A., Srivastava V. K.: „Dielectric breakdown performance of alumina/epoxy resin nanocomposites under high voltage application.” *Materials & Design*, 2013, 47, s. 711-716.
300. Wang Q., Chen G. X., Chen S. L., Tai J. L., Chen Q. F.: „Research on synthesis and performance of solvent-free aluminum-plastic composite polyurethane adhesive.” *Advanced Materials Research*, 2012, 583, s. 9-13.
301. Singha S., Thomas M. J.: „Dielectric properties of epoxy nanocomposites.” *IEEE transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2008, 15(1), s. 12-23.
302. Gu H., Guo J., Wei H., Guo S., Liu J., Huang Y., Guo Z.: „Strengthened magnetoresistive epoxy nanocomposite papers derived from synergistic nanomagnetite-carbon nanofiber nanohybrids.” *Advanced Materials*, 2015, 27(40), s. 6277-6282.
303. Cantwell W. J., Kausch H. H.: „Fracture behaviour of epoxy resins. In *Chemistry and Technology of Epoxy Resins* (pp. 144-174).” Dordrecht: Springer Netherlands, 1993.

304. Pritchard, G. *Developments in reinforced plastics—4*. Springer Science & Business Media, 2012.
305. Bakar, M.: *Właściwości mechaniczne polimerów*. PTPS, 2009.
306. Sahu A., Mondloe D. S., Upadhyay S.: “A review on thermal properties of epoxy composites as thermal interface material.” *International Research Journal of Engineering and Technology*, 2017, 4(6), s. 579-586.
307. Wang Z., Qi R., Wang J., Qi S.: „Thermal conductivity improvement of epoxy composite filled with expanded graphite.” *Ceramics International*, 2015, 41(10), s. 13541-13546.
308. Gu J., Yang X., Lv Z., Li N., Liang C., Zhang Q.: „Functionalized graphite nanoplatelets/epoxy resin nanocomposites with high thermal conductivity.” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 92, s. 15-22.
309. Xu Y., Chung D. D. L.: „Increasing the thermal conductivity of boron nitride and aluminum nitride particle epoxy-matrix composites by particle surface treatments.” *Composite interfaces*, 2000, 7(4), s. 243-256.
310. Yu C., Zhang J., Li Z., Tian W., Wang L., Luo J., Yao Y.: „Enhanced through-plane thermal conductivity of boron nitride/epoxy composites.” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 98, s. 25-31.
311. Liang M., Wong K. L.: „Study of mechanical and thermal performances of epoxy resin filled with micro particles and nanoparticles.” *Energy Procedia*, 2017, 110, s. 156-161.
312. Haines P. J., Reading M., Wilburn F. W.: „Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. In *Handbook of thermal analysis and calorimetry* (Vol. 1, s. 279-361).” Elsevier Science BV, 1998.
313. Danley R. L.: „New heat flux DSC measurement technique.” *Thermochimica acta*, 2002, 395(1-2), s. 201-208.
314. Zucca N., Erriu G., Onnis S., Longoni A.: „An analytical expression of the output of a power-compensated DSC in a wide temperature range.” *Thermochimica acta*, 2004, 413(1-2), s. 117-125.
315. Van Holde K. E., Johnson W. C., Ho P. S.: *Principles of physical biochemistry*, 2006.
316. Jesuarockiam N., Jawaid M., Zainudin E.S., Sultan M.T.H., Yahaya R.: “Enhanced Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Synthetic/Natural Hybrid Composites with Graphene Nanoplateletes.” *Polymers*, 2019, 11, 1085.
317. Gupta M.K.: “Thermal and dynamic mechanical analysis of hybrid jute/sisal fibre reinforced epoxy composite.” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.*, 2016, 232, s. 743–748.
318. George A., Sanjay M.R., Srisuk R., Parameswaranpillai J., Siengchin S.: “A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites.” *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, 154, s. 329–338.
319. Gupta M. K., Srivastava R. K.: “Tribological and dynamic mechanical analysis of epoxybased hybrid sisal/jute composite.” *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 2016, 23, s. 37–44.
320. Meenakshi C. M., Krishnamoorthy A.: “Study on the effect of surface modification on the mechanical and thermal behaviour of flax, sisal and glass fiber-reinforced epoxy hybrid composites.” *Journal of Renewable Materials*, 2019, 7(2), s. 153-169.
321. Neïman M., Kovarskaya B., Golubenkova L., Strizhkova A., Levantovskaya I., Akutin M.: “The thermal degradation of some epoxy resins.” *Journal of Polymer Science.*, 2003, 56, s. 383 - 389.

322. Ranga S., Jaimini M., Sharma S. K., Chauhan B. S., Kumar A.: "A review on Design of Experiments (DOE)." *Int. J. Pharm. Chem. Sci.*, 2014, 3(1), s. 216-224.
323. Durakovic B., Bašić H., Muhič H.: "The Interrelationships between quality management practices and their effects on innovation," in *Trends in the Development of Machinery and Associated Technology*, Budapest, 2014.
324. Durakovic B.: "Design of experiments application, concepts, examples: State of the art." *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, 2017, 5(3), s. 421-439.
325. Duraković B., Bašić H.: „Textile cutting process optimization model based on six sigma methodology in a medium-sized company." *Journal of Trends in the Development of Machinery and Associated Technology*, 2012, 16(1), s. 107-110.
326. Durakovic B., Torlak M.: "Experimental and numerical study of a PCM window model as a thermal energy storage unit." *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 2017, 12(3), s. 272–280, 2017.
327. Huang Y. Y., Terentjev E. M.: „Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties." *Polymers*, 2012, 4(1), s. 275-295.

Wykaz dorobku naukowego

Publikacje

1. Suroń, P., Białkowska, A., Bakar, M., Hanulikova, B., Masař, M., & Kroisová, D. (2025). Ternary Epoxy Nanocomposites with Synergistic Effects: Preparation, Properties Evaluation and Structure Analysis. *Polymers*, 17(2), 158. (czasopismo z wykazu MEiN 100 punktów)
2. Białkowska, A., Suroń, P., Kucharczyk, W., Hanulikova, B., & Bakar, M. (2024). Synergistic Toughening and Strengthening of an Epoxy Resin Modified by the Simultaneous Use of Two Different Modifiers. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, e149176-e149176. (czasopismo z wykazu MEiN 100 punktów)
3. Sola, M., Wojtal, P., Przybyłek, M., Suroń, P., & Bakar, M. (2021). Optymalizacja właściwości użytkowych wybranych nanokompozytów elastomerowych. *Modelowanie Inżynierskie*, 42. (czasopismo z wykazu MEiN 5 punktów)
4. Suroń, P., Białkowska, A. T., & Bakar, M. (2021). Badanie wpływu rodzaju nanocząstek na właściwości adhezyjne poliestrowej żywicy nienasyconej modyfikowanej poliuretanem. *Modelowanie Inżynierskie*, 42(73). (czasopismo z wykazu MEiN 5 punktów)

Udział w konferencjach

1. XVIII Konferencja Naukowo Techniczna Polimery i kompozyty konstrukcyjne 2019, Poster: „Badanie wpływu rodzaju nanocząstek na właściwości adhezyjne poliestrowej żywicy nienasyconej modyfikowanej poliuretanem”, Szczyrk, 24-27 września 2019
2. XVII Konferencja Naukowo Techniczna Polimery i kompozyty konstrukcyjne 2018, Poster: Badania właściwości nanokompozytów żywicy epoksydowej zmodyfikowanej kauczukiem reaktywnym, Gliwice – Szczyrk, 08 - 11 maja 2018.

Spis rysunków

Rysunek 1. Schemat podziału materiałów kompozytowych.....	25
Rysunek 2. Podział kompozytów o osnowie polimerowej	38
Rysunek 3: Schematycznie przedstawiony przebieg propagacji pęknięcia	70
Rysunek 4. Obliczanie współczynnika propagacji pęknięcia w zależności od rodzaju przyłożonego obciążenia.....	105
Rysunek 5. Możliwe sposoby pęknięcia kompozytu: a) rozciąganie rozdzielcze, b) ścinanie w płaszczyźnie, c) ścinanie w płaszczyźnie bocznej.....	107
Rysunek. 6 Mocowanie próbki i kierunek uderzenia w badaniu udarności w: a) metodzie Izoda, b) metodzie Charpy'ego	114
Rysunek 7. Schematyczne przedstawienie obiektu badań (oprac. własne).....	126
Rysunek 8. Schemat blokowy badań eksperymentalnych (oprac. własne).....	129
Rysunek 9. Schemat procesu otrzymywania kompozytów hybrydowych.....	137
Rysunek 10. Współczynnik K_C próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanej poliuretanem.....	138
Rysunek 11. Średnie naprężenie próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanej poliuretanem	139
Rysunek 12. Udarność Charpy'ego próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanej poliuretanem	140
Rysunek 13. Termogramy TGA (a) and dTG (b) kompozytów epoksydowych modyfikowanych poliuretanem.....	141
Rysunek 14. Termogramy DSC kompozytów epoksydowych modyfikowanych poliuretanem	143
Rysunek 15. Widma FTIR kompozytów epoksydowych modyfikowanych poliuretanem.....	144
Rysunek 16. Zdjęcia SEM przełamanych kompozytów żywicy epoksydowej modyfikowanej poliuretanem.....	146
Rysunek 17. Współczynnik K_C próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanej Nanomer I.28E	148
Rysunek 18. Naprężenie przy zerwaniu próbek żywicy epoksydowej modyfikowanej za pomocą Nanomeru I.28E	149
Rysunek 19. Udarność Charpy'ego próbek żywicy epoksydowej modyfikowanej Nanomer I.28E ..	150
Rysunek 20. Współczynnik K_C próbek osnowy modyfikowanej Nanomer I.28E po usunięciu acetonu	151
Rysunek 21. Średnie naprężenie przy zerwaniu próbek żywicy modyfikowanej Nanomer I.28E po usunięciu acetonu	152
Rysunek 22. Udarność Charpy'ego próbek żywicy epoksydowej modyfikowanej Nanomer I.28E po usunięciu acetonu	153
Rysunek 23. Wpływ czasu homogenizacji i ilości MMT na współczynnik K_C próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych Nanomer I.28E	155
Rysunek 24. Wpływ czasu homogenizacji i ilości MMT na średnie naprężenie próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych Nanomer I.28E	156
Rysunek 25. Wpływ czasu homogenizacji i ilości MMT na udarność próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych Nanomer I.28E	157
Rysunek 26. Współczynnik K_C próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych Nanomer I.28E.....	159
Rysunek 27. Naprężenie przy zerwaniu próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych Nanomer I.28E	160

Rysunek 28. Udarność próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych Nanomer I.28E	161
Rysunek 29. Termogramy TGA (a) and dTG (b) kompozytów epoksydowych modyfikowanych Nanomer I.28E	162
Rysunek 30. Termogramy DSC kompozytów epoksydowych modyfikowanych Nanomer I.28E	164
Rysunek 31. Widma FTIR kompozytów epoksydowych modyfikowanych poliuretanem Nanomer I.28E	164
Rysunek 32. Zdjęcia SEM żywicy epoksydowej i jej kompozytów modyfikowanych Nanomerem I.28E	166
Rysunek 33. Współczynnik K_C próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych Cloisite Na+	169
Rysunek 34. Średnie naprężenie przy zerwaniu próbek żywicy epoksydowej modyfikowanych Cloisitem Na+	170
Rysunek 35. Udarność Charpy'ego próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych Cloisite Na+	171
Rysunek 36. Termogramy TGA (a) and dTG (b) kompozytów epoksydowych modyfikowanych Cloisite Na+	172
Rysunek 37. Termogramy DSC kompozytów epoksydowych modyfikowanych Nanomer I.28E	173
Rysunek 38. Widma FTIR kompozytów epoksydowych modyfikowanych Cloisite Na+	174
Rysunek 39. Zdjęcia SEM żywicy epoksydowej i jej kompozytów modyfikowanych Cloisite Na+	176
Rysunek 40. Współczynnik K_C próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych CNT	177
Rysunek 41. Średnie naprężenie przy zerwaniu próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych CNT	178
Rysunek 42. Udarność Charpy'ego próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych CNT	179
Rysunek 43. Termogramy TGA (a) and dTG (b) kompozytów epoksydowych modyfikowanych 1% CNT	180
Rysunek 44. Termogramy DSC kompozytów epoksydowych modyfikowanych CNT	181
Rysunek 45. Widma FTIR kompozytów epoksydowych modyfikowanych CNT	181
Rysunek 46. Zdjęcia SEM żywicy epoksydowej i jej kompozytów modyfikowanych 1% CNT	183
Rysunek 47. Współczynnik K_C próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych 1% Nanomer I.28E i różnymi ilościami poliuretanu	187
Rysunek 48. Naprężenie przy zerwaniu próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych 1% Nanomer I.28E i różnymi ilościami poliuretanu	187
Rysunek 49. Udarność Charpy'ego próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych 1% Nanomer I.28E i różnymi ilościami poliuretanu	188
Rysunek 50. Płaszczyzna dopasowana dla współczynnika K_C kompozytów hybrydowych modyfikowanych Nanomerem I.28E oraz PU	191
Rysunek 51. Wykres przedstawiający wartość bezwzględną standaryzowanej oceny efektu zmiennych wejściowych na współczynnik K_C badanych nanokompozytów hybrydowych	192
Rysunek 52. Współczynnik K_C próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych 1% Nanomer I.28E i różnymi ilościami Cloisite Na+	193
Rysunek 53. Średnie naprężenie przy zerwaniu próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych 1% Nanomer I.28E i różnymi ilościami Cloisite Na+	194
Rysunek 54. Udarność Charpy'ego próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych 1% Nanomer I.28E i różnymi ilościami Cloisite Na+	195

Rysunek 55. Płaszczyzna dopasowana dla energii zerwania K_C kompozytów hybrydowych modyfikowanych Nanomerem I.28E oraz różnymi ilościami Cloisite Na+	198
Rysunek 56. Wykres przedstawiający wartość bezwzględną standaryzowanej oceny efektu zmiennych wejściowych na energię zerwania podczas propagacji pęknięcia badanych nanokompozytów hybrydowych.....	199
Rysunek 57. Płaszczyzna dopasowana dla energii zerwania przy trójpunktowym zginaniu kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% Nanomeru I.28E oraz różnymi ilościami Cloisite Na+	199
Rysunek 58. Wykres przedstawiający wartość bezwzględną standaryzowanej oceny efektu zmiennych wejściowych na energię zerwania podczas trójpunktowego zginania badanych nanokompozytów hybrydowych.....	200
Rysunek 59. Współczynnik K_C próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych 1% Cloisite Na+ i różnymi ilościami poliuretanu.....	201
Rysunek 60. Średnie maksymalne naprężenie przy zerwaniu próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych 1% Cloisite Na+ i różnymi ilościami poliuretanu	202
Rysunek 61. Udarność Charpy'ego próbek żywicy Epidian 52 modyfikowanych 1% Cloisite Na+ i różnymi ilościami poliuretanu.....	203
Rysunek 62. Płaszczyzna dopasowana oraz jej rzut na płaszczyznę xy dla naprężenia przy zerwaniu przy trójpunktowym zginaniu kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% Cloisite Na+ oraz różnymi ilościami poliuretanu	206
Rysunek 63. Wykres przedstawiający wartość bezwzględną standaryzowanej oceny efektu zmiennych wejściowych na naprężenie przy zerwaniu podczas trójpunktowego zginania badanych nanokompozytów hybrydowych.	207
Rysunek 64. Współczynnik K_C nanokompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami poliuretanu	208
Rysunek 65. Energia zerwania podczas propagacji pęknięcia kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami poliuretanu	209
Rysunek 66. Naprężenie przy zerwaniu kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami poliuretanu.....	210
Rysunek 67. Energia zerwania kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami poliuretanu.....	211
Rysunek 68. Udarność kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami poliuretanu.....	211
Rysunek 69. Termogramy DSC hybrydowych kompozytów epoksydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami PU	213
Rysunek 70. Spektrogramy FTIR hybrydowych kompozytów epoksydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami PU.....	214
Rysunek 71. Zdjęcia SEM żywicy epoksydowej i jej kompozytów modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami poliuretanu.....	216
Rysunek 72. Współczynnik K_C nanokompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami montmorylonitu Nanomer I.28E.....	217
Rysunek 73. Energia zerwania nanokompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami montmorylonitu Nanomer I.28E.....	218
Rysunek 74. Naprężenie przy zerwaniu nanokompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami montmorylonitu Nanomer I.28E	218

Rysunek 75. Udarność nanokompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami montmorylonitu Nanomer I.28E.....	219
Rysunek 76. Termogramy DSC hybrydowych kompozytów epoksydowych modyfikowanych 1% CNT i Nanomerem I.28E	220
Rysunek 77. Spektrogramy FTIR hybrydowych kompozytów epoksydowych modyfikowanych 1% CNT i Nanomerem I.28E	221
Rysunek 78. Zdjęcia SEM żywicy epoksydowej i jej kompozytów modyfikowanych 1% CNT i Nanomerem I.28E.....	222
Rysunek 79. Współczynnik K_C nanokompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami montmorylonitu Cloisite Na+	223
Rysunek 80. Naprężenie przy zerwaniu nanokompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami montmorylonitu Cloisite Na+	224
Rysunek 81. Udarność nanokompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami montmorylonitu Cloisite Na+	225
Wykres Z1. Praca właściwa zużycia kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% nanorurek (CNT) i różnymi ilościami poliuretanu (PUR)	234
Wykres Z2. Praca właściwa zużycia kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% nanorurek i różnymi ilościami Nanomeru	235
Rysunek Z3. Rozkład naprężeń podczas zginania trójpunktowego zgodnie z programem Ansys związany z kompozytem hybrydowym zawierającym poliuretan.....	237
Rysunek Z4. Rozkład naprężeń podczas zginania trójpunktowego zgodnie z programem Ansys związany z kompozytem hybrydowym zawierającym poliuretan.....	238
Rysunek Z5. Rozkład odkształceń podczas zginania trójpunktowego zgodnie z programem Ansys związany z kompozytem hybrydowym zawierającym poliuretan.....	239
Rysunek Z6. Rozkład odkształcenia podczas trójpunktowego zginania zgodnie z programem Ansys związany z kompozytem hybrydowym zawierającym Nanomer	240
Rysunek Z7. Model przedstawiający propagację pęknięcia w epoksydowych kompozytach hybrydowych.....	241

Spis tabel

Tabela 1. Badania nad kompozytami poliestrowymi.....	40
Tabela 2. Badania nad kompozytami fenolowymi.....	44
Tabela 3. Badania nad kompozytami poliamidowymi.....	47
Tabela 4. Rodzaje wzmocnień cząstkami mineralnymi.....	56
Tabela 5. Wybrane matryce polimerowe i włókna z ich wytrzymałością na rozciąganie i modułem sprężystości przy rozciąganiu.....	64
Tabela 6. Energia zerwania i wydłużenie przy zerwaniu kompozytów epoksydowych modyfikowanych poliuretanem.....	139
Tabela 7. Temperatury odczytane z termogramów kompozytów epoksydowych modyfikowanych różnymi ilościami poliuretanu.....	142
Tabela 8. Temperatury odczytane z termogramów kompozytów epoksydowych modyfikowanych różnymi ilościami Nanomeru I.28E.....	162
Tabela 9. Temperatury odczytane z termogramów kompozytów epoksydowych modyfikowanych różnymi ilościami Cloisite Na ⁺	172
Tabela 10. Układ kompozycji dla wybranego centralnego kompozycyjnego planu eksperymentu	189
Tabela 11. Testowane wartości zmiennych wejściowych przełożone na bezwymiarowe wartości zgodne z planem eksperymentu.....	189
Tabela 12. Właściwości mechaniczne kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% Nanomeru I.28E oraz różnymi ilościami poliuretanu.....	190
Tabela 13. Testowane wartości zmiennych wejściowych przełożone na bezwymiarowe wartości zgodne z planem eksperymentu.....	196
Tabela 14. Właściwości mechaniczne kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% Nanomeru I.28E oraz różnymi ilościami Cloisite Na ⁺	197
Tabela 15. Testowane wartości zmiennych wejściowych przełożone na bezwymiarowy układ współrzędnych zgodnie z planem eksperymentu.....	204
Tabela 16. Właściwości mechaniczne kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% Cloisite Na ⁺ oraz różnymi ilościami PU.....	205
Tabela 17. Temperatury rozkładu kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i różnymi ilościami poliuretanu.....	212
Tabela 18. Temperatury rozkładu kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% CNT i Nanomerem I.28E.....	219
Tabela Z1. Parametry tarcia kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% nanorek i różnymi ilościami poliuretanu.....	233
Tabela Z2. Parametry tarcia kompozytów hybrydowych modyfikowanych 1% nanorurek i różnymi ilościami montmorylonitu.....	234