https://doi.org/10.62753/ctp.2003.05.8.8

Mikołaj Szafran[1], Wojciech Lipiec [2], Justyna Okowiak [3]
Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Katarzyna Konopka[4], Krzysztof J. Kurzydłowski[5]
Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

NOWE KOMPOZYTY CERAMIKA-POLIMER O OSNOWIE Z CERAMICZNEGO TWORZYWA POROWATEGO Z TLENKU GLINU

Przedstawiono wyniki badań dotyczących otrzymywania kompozytów ceramiczno-polimerowych o osnowie z ceramicznego tworzywa porowatego z tlenku glinu, w którego porach umieszczono polimer organiczny. Ceramiczne tworzywo porowate otrzymywano metodą spiekania ziaren elektrokorundu z dodatkiem drobnoziarnistego tlenku glinu jako spoiwa. Polimerem wprowadzanym do porów ceramicznego tworzywa porowatego był polimetakrylan metylu, wprowadzany do wnętrza materiału porowatego na drodze zapełniania porów monomerem przy wykorzystaniu aparatury próżniowej, a następnie przeprowadzania reakcji polimeryzacji w porach tworzywa ceramicznego. Dla zwiększenia przyczepności pomiędzy ceramiką i polimerem, w celu poprawienia właściwości wytrzymałościowych otrzymanego kompozytu, użyto promotora adhezji - krzemoorganicznego środka sprzęgającego 3-amino-propylotrietoksysilanu. Tabela 1 przedstawia wpływ wielkości ziarna elektrokorundu na średnią i maksymalną średnicę porów kształtek sporządzonych z ceramicznego tworzywa porowatego. Kształtki wykonane z ziaren o większej średnicy posiadają większe pory. W tabeli 2 przedstawiono wyniki pomiarów parametrów fizycznych dla kształtek z ceramicznego tworzywa porowatego i kształtek z wprowadzonym polimerem. Pomiary dowiodły, że pory o większej średnicy zostały w większym stopniu wypełnione polimerem. Tabela 3 zawiera wyniki badań wytrzymałościowych poszczególnych rodzajów kształtek. W badaniach wykazano, że obecność polimeru w porach tworzywa ceramicznego, zwłaszcza przy jednoczesnym dodatku promotora adhezji, powoduje znaczny wzrost wytrzymałości mechanicznej kompozytu w porównaniu do ceramicznego tworzywa porowatego - blisko 750%. Na rysunku 1 przedstawiono wykres zależności naprężenie-odkształcenie dla kształtek z polimerem i dla porównania bez polimeru. Z wykresu wynika, że kompozyt tego typu zachowuje się jak ciało pseudoplastyczne. Przedstawiono też zdjęcia mikrostruktury badanych próbek uzyskane w skaningowym mikroskopie elektronowym - dla próbki z ceramicznego tworzywa porowatego (rys. 2) i próbki z ceramicznego tworzywa porowatego z wprowadzonym polimerem z dodatkiem promotora adhezji (rys. 3). Zdjęcia potwierdzają, że zastosowany polimer dobrze zwilża ziarna materiału ceramicznego, a dodatkowe wprowadzenie środka sprzęgającego zwiększa adhezję pomiędzy ceramiczną osnową a wypełnieniem polimerowym. Badania wykazały, że, wprowadzając polimer w pory ceramicznego tworzywa porowatego poprzez polimeryzację monomeru bezpośrednio w porach, można uzyskać kompozyt o stopniu zapełnienia porów dochodzącym do około 73%.

Słowa kluczowe: ceramika, ceramiczne tworzywo porowate, polimer, kompozyt, środek sprzęgający

NEW CERAMICS-POLYMER COMPOSITES OF A MATRIX FROM AN ALUMINA CERAMIC POROUS MATERIAL

The results of studies concerning the obtaining of ceramic-polymeric composites in which the matrix is a ceramic porous material of alumina, in the pores of which an organic polymer is placed, are presented in the paper. The ceramic porous material was obtained by sintering electrocorundum grains with the addition of fine-grained alumina as a binder. Poly(methyl methacrylate) was the polymer introduced to the pores of the ceramic porous material by filling the pores with the monomer by means of a vacuum apparatus and then carrying out the polymerization in the pores of the ceramic material. An organosilicon coupling agent (3-aminopropyltriethoxysilane) was used for increasing the adhesion between the ceramics and polymer, and to improve the strength properties of the composite obtained. In the studies it has been shown that the presence of the polymer in the ceramic material pores, especially at simultaneous addition of the adhesion promoter, causes a considerable increase in the mechanical strength of the composite in comparison to that of the ceramic porous material. In Table 1 are presented the results of measurements of physical parameters for samples from porous ceramic materials and samples with the introduced polymer (with and without using a coupling agent); in Table 2 are presented the results of strength studies of particular types of samples. In Figure 1 is presented the stress - strain relationship for samples with the polymer and for comparison without the polymer. From this Figure it results that the composite of this type behaves as a pseudoplastic body. Pictures of the studied samples microstructure obtained in a scanning electron microscope (Figs. 2 and 3) are also presented. The studies show that by introducing the polymer into the pores of the ceramic porous material by polymerizing the monomer directly in the pores, a composite of a considerable degree of pore filling reaching ca. 73% can be obtained.

Key words: ceramics, ceramic porous material, polymer, composite, coupling agent

[1] dr hab. inż., [2,3] mgr inż., [4] dr inż., [5] prof. dr hab. inż.

WPROWADZENIE

Duże zainteresowanie tworzywami ceramicznymi wynika przede wszystkim z ich doskonałych właściwości mechanicznych, takich jak: twardość, odporność na ścieranie, zachowanie kształtu pod dużym obciążeniem i niski współczynnik tarcia. Dla wielu zastosowań, zwłaszcza konstrukcyjnych, korzystny jest również mały współczynnik rozszerzalności cieplnej ceramiki i mała gęstość, a także wysoka odporność na działanie czynników atmosferycznych i chemicznych. Tworzywa ceramiczne posiadają też cenne właściwości elektryczne i optyczne, stąd ich szerokie stosowanie w elektronice i technice laserowej. Dzięki dobrej tolerancji biologicznej z ceramiki wykonuje się protezy medyczne. Istotny jest również aspekt ekonomiczny, wynikający z niskiej ceny surowców ceramicznych [1].

Przy tych wszystkich zaletach wyroby ceramiczne posiadają również wady, z których główną jest ich kruchość, poza tym ze względu na wysoką twardość materiały te są bardzo trudne do obróbki i formowania. Dążenie do zmniejszenia lub wyeliminowania tych ograniczeń spowodowało próby łączenia ceramiki z innymi tworzywami [2]. Wobec wzrastającego wraz z postępem technologicznym zapotrzebowania na nowe materiały o coraz ściślej określonych parametrach poszukuje się takich, które łączyłyby korzystne właściwości mechaniczne, elektryczne, termiczne i chemiczne z małą gęstością i wysoką elastycznością. Takimi materiałami interesuje się przemysł wojskowy, lotniczo-kosmiczny, medycyna i in. Powyższym wymogom mogłyby sprostać tworzywa kompozytowe otrzymane na bazie ceramiki i polimerów. Specjaliści z różnych dziedzin chemii i inżynierii materiałowej w ramach szeroko zakrojonej współpracy zmierzają do opracowania nowych tworzyw kompozytowych łączących ceramikę z tworzywami polimerowymi.

Literatura naukowa zawiera bardzo dużo informacji na temat kompozytów, w których fazą ciągłą jest polimer, natomiast fazę rozproszoną stanowi ceramika [3, 4]. Niewiele jest jednak doniesień dotyczących kompozytów, w których stosuje się - jako osnowę - ceramikę, a polimer stanowi wypełnienie [5]. Dlatego też ważnym i ambitnym zadaniem stało się dla nas opracowanie nowego kompozytu ceramika-polimer o osnowie z **ceramicznego tworzywa porowatego** (**CTP**) z polimerem jako fazą rozproszoną, charakteryzującego się określonymi parametrami.

Infiltracja ceramicznych tworzyw porowatych polimerami organicznymi jest bardzo utrudniona z powodu dużej lepkości tworzyw polimerowych, nawet w podwyższonych temperaturach. Wymagane byłoby stosowanie bardzo wysokich ciśnień, a to mogłoby skutkować zniszczeniem osnowy ceramicznej [6].

W artykule przedstawiono metodę wprowadzania polimeru w pory CTP, polegającą na początkowej infiltracji ceramiki porowatej roztworem monomerów i późniejszej polimeryzacji prowadzonej *in situ*. Przedstawiono także wyniki badań nad wpływem wielkości porów CTP na właściwości kompozytów ceramika-polimer. Jako polimer zastosowano polimetakrylan metylu polimeryzowany w porach CTP z dodatkiem nadtlenku benzoilu jako inicjatora. W celu poprawienia właściwości wytrzymałościowych otrzymanego kompozytu użyto krzemoorganicznego środka sprzęgającego, którym był 3-amino-propylotrietoksysilan [7, 8].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Surowce i odczynniki chemiczne wykorzystane w pracy badawczej

Ceramiczne tworzywo porowate otrzymywano metodą spiekania ziaren elektrokorundu o różnej wielkości z dodatkiem spoiwa [9]. Zastosowano elektrokorund szlachetny o wielkości ziaren: 53÷75, 75÷106 i 355÷ ÷425 μm o zawartości Al_2O_3 - 99,672% wag., SiO_2 - 0,100% wag., Fe_2O_3 - 0,020% wag., TiO_2 - 0,008% wag. i Na_2O - 0,200% wag. Gęstość elektrokorundu zbadano na piknometrze helowym AccuPyc firmy Micromeritics. Zmierzona wartość wynosi 3,9663 ±0.0009 g/cm^3.

Jako spoiwo wysokotemperaturowe zastosowano tlenek glinu A16SG (ALCOA, Aluminium Company of America) o średniej wielkości ziarna 0,5 μm, powierzchni właściwej 8,28 m^2/g (mierzonej metodą BET) i gęstości rzeczywistej (mierzonej metodą piknometryczną) 3,968 g/cm^3.

Spoiwem technologicznym była dekstryna w postaci wodnego roztworu o stężeniu 40% wag.

Do otrzymania tworzywa polimerowego użyto następujących związków:
- metakrylanu metylu $H_2C=C(CH_3)CO_2CH_3$ - monomer reakcji polimeryzacji,
- nadtlenku benzoilu - katalizator reakcji polimeryzacji.

Ponadto wykorzystane zostały związki:
- 3-aminopropylotrietoksysilan $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ - środek sprzęgający, promotor adhezji o dużej reaktywności grupy aminowej,
- alizaryna - 1,2-dihydroksy-9,10-antrachinon,
- indygo (barwnik indygoidowy) - 2,2'-bis (indol) indygo,
- toluen - rozpuszczalnik organiczny dla promotora adhezji.

Wykonanie badań

Ceramiczne tworzywo porowate na bazie tlenku glinu otrzymano metodą spiekania elektrokorundu szlachetnego o określonej wielkości ziaren z dodatkiem 10% obj. drobnoziarnistego Al_2O_3 jako spoiwa. Dla każdej z frakcji elektrokorundu wykonano cylindryczne kształtki

o średnicy 10 mm oraz wysokości 5 i 10 mm. Kształtki o średnicy 10 mm i wysokości 10 mm służyły do badania wytrzymałości na ściskanie, natomiast kształtki o średnicy 10 mm i wysokości 5 mm badane były na rozrywanie (tzw. test brazylijski). Kształtki prasowano jednostronnie na prasie hydraulicznej pod ciśnieniem 10 MPa, suszono przez 24 h w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 60ºC i następnie wypalano w piecu typu HTC 18/8 firmy Carbolite w temperaturze 1650^{o}C w czasie 1 godziny.

Rodzaj CTP oraz polimeru zostały wybrane przy wykorzystaniu doświadczeń, jakie zebrano podczas kilkuletnich badań prowadzonych w Zespole Ceramiki Specjalnej Zakładu Technologii Nieorganicznej i Ceramiki oraz na podstawie dostępnych publikacji naukowych z zakresu tworzyw polimerowych i kompozytowych [6-12]. Zastosowanie do infiltracji CTP z tlenku glinu mieszaniny polimeryzacyjnej złożonej z metakrylanu metylu oraz nadtlenku benzoilu jako inicjatora podyktowane było łatwością prowadzenia procesu polimeryzacji, jak również relatywnie wysoką adhezją, jaką polimer wykazywał w stosunku do ceramiki z tlenku glinu. Początkowe próby polimeryzacji prowadzono z użyciem jedynie monomeru i inicjatora. W toku badań do mieszaniny polimeryzacyjnej stopniowo wprowadzano:

- Barwniki organiczne - indygo i alizarynę - w celu nadania polimerowi barwy kontrastowej w stosunku do CTP. Na tej podstawie można było stwierdzić, w jakim stopniu tworzywo organiczne wniknęło do porów kształtek ceramicznych. Szczególnie alizaryna zabarwiała polimer trwale i intensywnie, dzięki temu możliwa była obserwacja rozkładu polimeru wewnątrz porów tworzywa ceramicznego.
- Środek sprzęgający krzemoorganiczny, stosowany do poprawienia adhezji pomiędzy polimerem a ceramicznym tworzywem porowatym w celu podwyższenia właściwości mechanicznych kompozytu, tzw. promotor adhezji, którym był 3-aminopropylotrietoksysilan. Założono, że taki kompozyt przy jednoczesnym zastosowaniu odpowiednio opracowanej metody wprowadzania monomeru do porów CTP powinien posiadać wysoki stopień zapełnienia porów - w granicach 70÷80%.

Aby dobrać odpowiednie warunki wprowadzania monomeru i późniejszej jego polimeryzacji, przeprowadzono szereg prób polegających na zastosowaniu podciśnienia i ogrzewania w różnych wariantach i kombinacjach. Początkowo do porów CTP wprowadzano mieszaninę składającą się z monomeru (metakrylan metylu) z dodatkiem inicjatora (nadtlenek benzoilu) pod ciśnieniem atmosferycznym w podwyższonej temperaturze (z wykorzystaniem łaźni olejowej). Okazało się, że stopień zapełnienia porów nie był wysoki (tab. 2), powodem tego było niedostateczne wniknięcie monomeru do porów CTP (zwłaszcza małe pory pozostały niewypełnione). Znacznie lepszy efekt przyniosło zastosowanie pompy próżniowej do wstępnego usunięcia powietrza z porów kształtki (2,5 mm Hg) przed wprowadzeniem tam monomeru.

Część kształtek przed wprowadzeniem polimeru nasycono środkiem sprzęgającym - 3-amino-propylotrietoksysilanem. Następnie kształtki infiltrowano polimerem w sposób opisany powyżej.

Dla tak otrzymanych tworzyw przeprowadzono badania porównawcze następujących parametrów: gęstości pozornej, porowatości otwartej, nasiąkliwości oraz wytrzymałości mechanicznej na ściskanie i na rozrywanie. Badano kształtki z ceramicznego tworzywa porowatego bez polimeru i kształtki ceramiczne z polimerem wykonane zarówno bez, jak i przy użyciu środka sprzęgającego.

Oprócz tych pomiarów przeprowadzone zostały również:

- badania porozymetryczne, które miały określić rozkład wielkości porów w CTP i kompozycie, wykonane na porozymetrze rtęciowym Autopore II firmy Micromeritics V 500 USA,
- badania elektronowym mikroskopem skaningowym LEO 1530 w celu obserwacji mikrostruktury ceramicznych tworzyw porowatych oraz CTP infiltrowanych polimerem,
- badania wytrzymałościowe, w celu uzyskania zależności naprężenie-odkształcenie z wykorzystaniem uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej firmy Instron (model 1115),
- określenie zwilżalności tworzywa ceramicznego przez polimer, polegające na oznaczeniu kąta zwilżania polimeru w mikroskopie optycznym.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Średnią i maksymalną wielkość porów kształtek ceramicznych wykonanych z poszczególnych frakcji elektrokorundu zmierzono przy zastosowaniu metody pęcherzykowej. Polega ona na pomiarze ciśnienia gazu, jakie jest potrzebne do wytłoczenia pierwszego pęcherzyka powietrza z badanej próbki porowatej nasączonej cieczą pomiarową i całkowicie zanurzonej w tej cieczy. Pozwala to na oznaczenie średnicy największego poru w jego najmniejszym przekroju. Średnią wielkość porów można wyznaczyć, określając ciśnienie powodujące wydzielanie się pęcherzyków z całej powierzchni badanej próbki. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 1.

Dla poszczególnych kształtek po umieszczeniu polimeru w ich porach (prowadząc proces zarówno pod ciśnieniem atmosferycznym, jak i z użyciem pompy próżniowej) oznaczono właściwości fizyczne, mierząc następujące parametry: porowatość otwartą, nasiąkliwość i gęstość pozorną, a następnie obliczono stopień zapełnienia porów, będący miarą ilości polimeru, który

wniknął w pory kształtki. Stopień zapełnienia porów otrzymano z zależności

$$S_p = \frac{P_o - P_p}{P_o} \cdot 100\%$$

gdzie: P_o - porowatość otwarta kształtek z CTP, %, P_p - porowatość otwarta kształtek nasyconych polimerem, %.

TABELA 1. **Wpływ wielkości ziarna elektrokorundu na średnią ($d_{śr}$) i maksymalną (d_{max}) średnicę porów kształtek z CTP**

TABLE 1. **Effect of electrocorundum grain size on the average (d_{av}) and maximum (d_{max}) diameter of the ceramic porous samples**

Wielkość ziarna elektrokorundu	d_{max}, μm	$d_{śr}$, μm
53÷75 μm	31	28
75 ÷106 μm	51	46
355÷425 μm	296	195

Zgodnie z oczekiwaniami polimer w największym stopniu wypełnił pory o największej średnicy. Wyniki obliczeń podano w tabeli 2.

TABELA 2. **Wpływ wielkości ziarna elektrokorundu na porowatość otwartą P_o oraz stopień zapełnienia porów S_p dla kształtek z CTP oraz kształtek z CTP infiltrowanych polimerem (CTP+P) pod ciśnieniem atmosferycznym (c.a.) i z użyciem pompy próżniowej (p.p.)**

TABLE 2. **Effect of the electrocorundum grain size on the open porosity P_o and degree of pore filling S_p for samples with CPM infiltrated with the polymer under atmospheric pressure (c.a.) and using a vacuum pump (p.p.)**

Parametr	Elektrokorund 355÷425 μm		Elektrokorund 75÷106 μm		Elektrokorund 53÷75 μm	
	h = 5 mm	h = 10 mm	h = 5 mm	h = 10 mm	h = 5 mm	h = 10 mm
P_o, % (CTP)	31,2	33,0	39,4	41,7	41,8	44,8
P_o, % (CTP+P)	7,1	10,9	9,2	11,5	11,3	16,6
S_p, % (c.a.)	51,3	46,6	41,3	40,3	39,5	36,0
S_p, % (p. p.)	73,0	68,0	68,4	61,0	65,0	55,2

Właściwości mechaniczne kształtek wypełnionych polimerem badano, mierząc ich wytrzymałość na ściskanie i rozrywanie, a także porównano z wytrzymałością kształtek bez polimeru oraz z polimerem wprowadzonym bez użycia środka sprzęgającego, jak również z jego udziałem. Wytrzymałość na rozrywanie σ_r (w MPa) (tzw. test brazylijski) obliczono ze wzoru

$$\sigma_r = \frac{2P}{\pi \cdot d \cdot h}$$

gdzie: P - siła powodująca rozerwanie próbki, N, d - średnica próbki, mm, h - wysokość próbki, mm.

Okazało się, że wprowadzenie polimeru znacznie podwyższyło wytrzymałość mechaniczną kształtek dla każdej wielkości ziarna, przy czym szczególnie duży wzrost (ponad 700%) nastąpił w przypadku użycia środka sprzęgającego, który zwiększył adhezję pomiędzy polimerem a ceramiką (tab. 3).

TABELA 3. **Wpływ wielkości ziarna elektrokorundu na wytrzymałość mechaniczną na ściskanie σ_{sc} oraz na rozrywanie σ_r dla kształtek z CTP, kształtek ceramicznych infiltrowanych polimerem (C+P) i kształtek ceramika-polimer z dodatkiem środka sprzęgającego (C+P+S)**

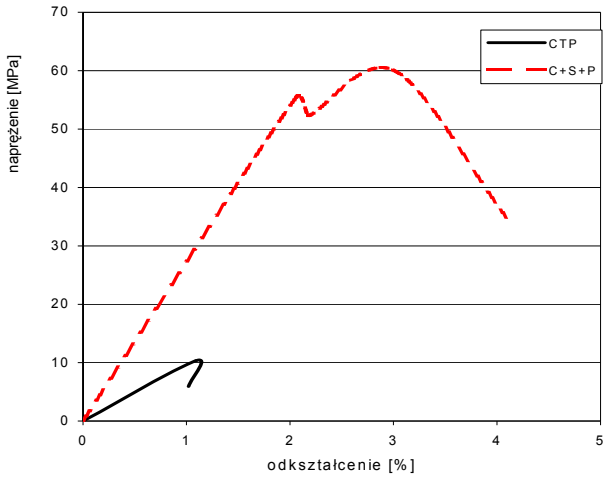
TABLE 3. **Effect of the electrocorundum grain size compression σ_{sc} and tensile strength σ_r for samples from CPM, ceramic samples infiltrated with a polymer (C+P) and ceramics-polymer with coupling agent samples (C+P+S)**

Rodzaj kształtki	Elektrokorund 355÷425 μm		Elektrokorund 75÷106 μm		Elektrokorund 53÷75 μm	
	σ_{sc} MPa	σ_r MPa	σ_{sc} MPa	Σ_r MPa	σ_{sc} MPa	σ_r MPa
CTP	13,94	2,06	14,92	3,93	7,91	1,92
C+P	49,70	8,74	41,55	7,91	39,40	7,43
C+P+S	104,02	18,52	45,65	14,22	41,23	11,44

W celu potwierdzenia uzyskanych wyników badań wytrzymałościowych na ściskanie i rozrywanie dla kształtek ceramicznych oraz ceramiczno-polimerowych z promotorem adhezji przeprowadzono dodatkowe badania zależności naprężenie-odkształcenie. Oznaczenia wykonano przy użyciu prasy do badań wytrzymałościowych Instron model 1115. Zastosowanie kształtek z CTP miało na celu porównanie, w jakim stopniu wzrosła wytrzymałość mechaniczna otrzymanego tworzywa. Wyniki potwierdziły duży wzrost wytrzymałości kształtek po dodaniu polimeru i pozwoliły na ocenę wzrostu stopnia odkształcenia w stosunku do próbek z CTP. Pokazano to na rysunku 1.

Jak wynika z przedstawionego wykresu, kształtki ceramika-polimer ze środkiem sprzęgającym charakteryzują się dużo wyższą wytrzymałością i stopniem odkształcenia w stosunku do kształtek z CTP. Istotny jest też fakt, że pęknięcie kształtki z polimerem i środkiem sprzęgającym pod wpływem działającej siły nie następu-

je katastroficznie, jak dla kształtki ceramicznej. Związane jest to z większą elastycznością tworzywa. Elastyczność materiału pochodzi od zastosowanego polimeru, który nawet pod wpływem działającej siły uniemożliwia rozpad kształtki, jak to ma miejsce w przypadku ceramiki.



Rys. 1. Zależność naprężenie-odkształcenie dla kształtek z CTP i ceramiczno-polimerowych ze środkiem sprzęgającym: CTP - ceramiczne tworzywo porowate, C+S+P - kształtka ceramiczna z polimerem i środkiem sprzęgającym

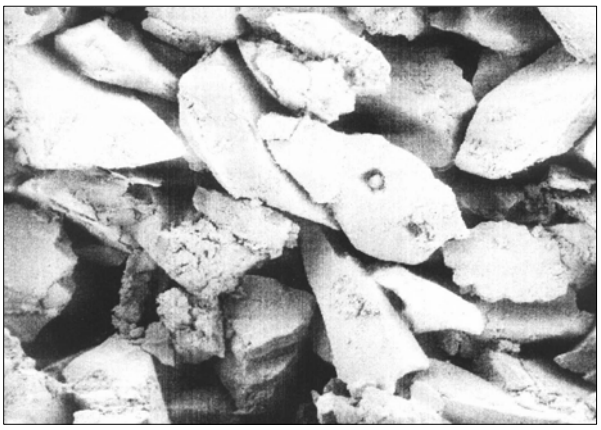
Fig. 1. Stress-strain relationship for samples with CPM and ceramic-polymeric samples with a coupling agent: CTP - ceramic porous material, C+S+P - ceramic sample with the polymer and coupling agent

Szczególnie ważnym parametrem wpływającym na uzyskanie wysokiej wytrzymałości kształtek kompozytowych ceramiczno-polimerowych jest zwilżalność powierzchni ziarna przez polimer. Miarą tej zwilżalności jest kąt zwilżania θ, przyjmuje się, że ciecze zwilżające wykazują $\theta < 90^o$, niezwilżające - $\theta > 90^o$. Stopień zwilżalności decyduje o rozmieszczeniu polimeru we wnętrzu porów tworzywa ceramicznego, a tym samym wpływa na wytrzymałość mechaniczną kształtek ceramika-polimer. Badanie przeprowadzono, nanosząc kroplę monomeru na nieporowatą płytkę z tlenku glinu, a następnie po zajściu reakcji polimeryzacji, mierząc kąt zwilżalności z wykorzystaniem mikroskopu optycznego.

Kąt zwilżania polimeru zastosowanego do infiltracji kształtek z CTP zbliżony jest do zera, świadczy to o bardzo dobrej zwilżalności tworzywa ceramicznego przez zastosowany polimetakrylan metylu, co sprawia, że materiał ceramika-polimer zyskuje większą wytrzymałość mechaniczną.

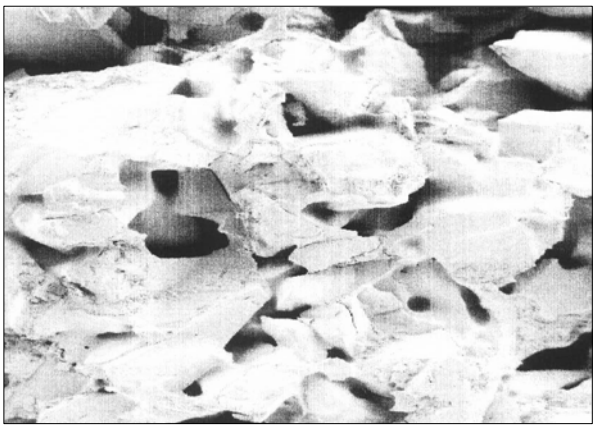
Przeprowadzono również badania mikrostruktury kształtek z CTP, kompozytu ceramika-polimer i kompozytu ceramika-polimer z dodatkiem środka sprzęgającego, wszystkie dla kształtek o średnicy ziaren elektrokorundu 75÷106 μm. Obserwacji dokonano z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego typ LEO 1530 (rys. rys. 2 i 3).

Badania mikroskopowe kształtek ceramiczno-polimerowych wykazały obecność warstwy polimeru otaczającej ziarna materiału. W przypadku tworzyw ceramika-polimer z dodatkiem środka sprzęgającego widoczny był wzrost ilości polimeru wokół ziaren elektrokorundu, spowodowany obecnością promotora adhezji.



Rys. 2. Ceramiczne tworzywo porowate z elektrokorundu o wielkości ziarna 75÷106 μm z dodatkiem 10% obj. α-Al_2O_3 jako spoiwa, obraz z elektronowego mikroskopu skaningowego, pow. 200x

Fig. 2. Ceramic porous material from electrocorundum of grain size 75÷106 μm with 10 vol. % of α-Al_2O_3 additive as binder. Picture from a scanning electron microscope; 200x enlargement



Rys. 3. Ceramiczne tworzywo porowate z elektrokorundu o wielkości ziarna 75÷106 μm z dodatkiem α-Al_2O_3 infiltrowane polimerem z dodatkiem promotora adhezji, obraz z elektronowego mikroskopu skaningowego, pow. 200x

Fig. 3. Ceramic porous material from electrocorundum of grain size 75÷106 μm with α-Al_2O_3 additive infiltrated with the polymer with an adhesion promoter; picture from a scanning electron microscope; 200x enlargement

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań nad otrzymywaniem kompozytów ceramika-polimer o osnowie z ceramicznego tworzywa porowatego z tlenku glinu wykazują, iż wysoki stopień zapełnienia porów można uzyskać poprzez wprowadzenie monomeru i polimeryzację w porach CTP z dodatkiem inicjatora. Infiltracja CTP polimerem prowadzi do znacznego podwyższenia wytrzy-

małości mechanicznej kompozytu. Zastosowanie krzemoorganicznych środków sprzęgających pomiędzy ceramiką a polimerem powoduje podwyższenie adhezji tego polimeru, co dodatkowo wpływa korzystnie na właściwości mechaniczne kompozytu. Wprowadzenie polimeru w pory CTP prowadzi do zmiany zachowania się kompozytu pod wpływem obciążenia. Kompozyt, w odróżnieniu od CTP, zachowuje się jak ciało pseudoplastyczne.

Z wyników zestawionych w tabeli 2 widać, że najkorzystniejsze jest prowadzenie polimeryzacji z użyciem pompy próżniowej, a największy stopień zapełnienia porów osiągają kształtki z elektrokorundu 355÷425 μm, gdyż pory w tym materiale mają największe średnice, co ułatwia wprowadzenie monomeru.

W zależności od zastosowanej metody wprowadzania polimeru do porów CTP uzyskano maksymalny stopień zapełnienia, ponad 70%. Wprowadzenie polimeru spowodowało wzrost wytrzymałości mechanicznej na ściskanie i rozrywanie od 3 do 7 razy, w porównaniu do kształtek bez polimeru.

Obserwacje mikrostruktury za pomocą mikroskopu optycznego i SEM potwierdziły, że zastosowany polimer dobrze zwilża ziarna materiału ceramicznego, a dodatkowe wprowadzenie silanu zwiększa adhezję pomiędzy materiałem nieorganicznym a polimerem.

Praca finansowana przez Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej Nr 504/G/0227

LITERATURA

[1] Pampuch R., Materiały ceramiczne - zarys nauki o materiałach nieorganiczno-niemetalicznych, WN PWN, Warszawa 1998, 99-101.

[2] Pampuch R., Kompozyty ceramiczne, Kompozyty 2002, 2, 3, 10-14.

[3] Święcki Z., Praca Naukowa Instytutu Budownictwa, Politechnika Wrocławska, 69, 22, Wrocław 1997.

[4] Majk M., Wpływ modyfikowanych napełniaczy krzemionkowych na właściwości poliuretanów, Polimery 1985, 8, 305-306.

[5] Oya, Y. Kurokawa, Factors controlling mechanical properties of clay mineral/polypropylene nanocomposites, Journal of Science 2000, 35, 1045-1048.

[6] Szafran M., Konopka K., Rokicki G., Lipiec W., Kurzydłowski K., Porowata ceramika infiltrowana metalami i polimerami, Kompozyty 2002, 2, 5, 315-316.

[7] Marciniec B., Guliński J., Mirecki J., Foltynowicz Z., Silanowe środki wiążące, Polimery 1990, 3, 213-217.

[8] Marciniec B., Guliński J., Silanowe środki wiążące, Polimery 1995, 2, 77-81.

[9] Szafran M., Mikroskopowe i makroskopowe aspekty projektowania ceramicznych materiałów porowatych, Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej, Chemia z. 63, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.

[10] Szlezyngier W., Tworzywa sztuczne, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1998.

[11] Krzemiński J., Technologia tworzyw sztucznych, Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1985, 16-17.

[12] Tomaszewski H., Technologia wytwarzania materiałów kompozytowych o matrycy ceramicznej, Szkło i Ceramika 1978, XXIX, 105-106.

Recenzent
Stanisław Błażewicz