

JAN GOŁĘBIEWSKI¹⁾, ARTUR RÓŻAŃSKI²⁾, ANDRZEJ GAŁĘSKI²⁾

Badanie procesu wytwarzania nanokompozytu polipropylenu z montmorylonitem

Streszczenie — Na podstawie literatury scharakteryzowano montmorylonit (MMT) jako nanonapełniacz kompozytów polimerowych. Omówiono strukturę MMT i możliwości jej modyfikacji. Badania własne dotyczyły procesu wytwarzania nanokompozytów na podstawie izotaktycznego polipropylenu (PP) z MMT z zastosowaniem trzech wariantów metody wytłaczania dwuślimakowego. Trzecim składnikiem nanokompozytów był polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym będący kompatybilizatorem układu MMT/PP. Określono wpływ wariantu wytłaczania oraz wzajemnego stosunku składników kompozytu na właściwości użytkowe otrzymanego produktu (masowy wskaźnik szybkości płynięcia, statyczne i dynamiczne właściwości mechaniczne, odporność cieplna, właściwości barierowe i przepuszczalność dla tlenu). Wykazano, że dzięki zastosowanej metodzie wytwarzania nanokompozytu — przy użyciu ścinająco-mieszającej konfiguracji ślimaków — możliwe jest uzyskanie w nanokompozycie całkowicie eksfoliowanego i równomiernie rozproszonego MMT; powoduje to znaczne polepszenie badanych właściwości nanokompozytów.

Słowa kluczowe: polipropylen, montmorylonit, nanokompozyt, eksfoliacja, właściwości użytkowe.

STUDY ON THE PROCESS OF PREPARATION OF POLYPROPYLENE NANOCOMPOSITE WITH MONTMORILLONITE

Summary — On the basis of literature data, montmorillonite (MMT) as a filler of polymeric composites was characterized, namely the structure and the possibility of its modification. The authors' investigations concerned the process of preparation of nanocomposites based on isotactic polypropylene (PP) with MMT, with use of three variants of twin-screw extrusion. The third component of nanocomposites was polypropylene grafted with maleic anhydride, acting as compatibilizer of MMT/PP system (Table 1). The effects of extrusion variant and the ratios of composite components on the useful properties of the products obtained (melt flow rate, static and dynamic mechanical properties, thermal stability, barrier properties — see Table 2—4, Fig. 3—7) were determined. It was demonstrated that the method of nanocomposite preparation (by use of shearing — mixing configuration of the screws) let obtain MMT fully exfoliated and uniformly dispersed in a nanocomposite. It improves significantly the studied properties of nanocomposites.

Key words: polypropylene, montmorillonite, nanocomposite, exfoliation, useful properties.

MONTMORYLONIT JAKO NANONAPEŁNIACZ KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH

Nanokompozyty polimerowe są w ostatnich latach przedmiotem wielu prac badawczych oraz wdrożeń. Ich celem jest m.in. określenie wpływu właściwości nanonapełniacza i składnika polimerowego oraz warunków procesu wytwarzania na takie cechy nanokompozytu jak naprężenie zrywające, naprężenie maksymalne, wydłużenie, moduł sprężystości wzdłużnej, udarność, przepuszczalność gazów i pary wodnej, właściwości cieplne oraz palność. Spośród wielu badanych oraz stosowanych w przemyśle nanokompozytów polimerowych duże znaczenie mają te z nich, które zawierają nanonapełniacze płytkowe. W charakterze takich na-

pełniaczy stosuje się m.in. montmorylonit (MMT) (najczęściej używany), a także hektoryt, bentonit i saponit.

Płytkową strukturę krystalograficzną MMT stanowią trzy warstwy, mianowicie dwie warstwy zewnętrzne zbudowane z tetraedrycznych kryształów dwutlenku krzemu oraz jedna warstwa wewnętrzna utworzona z oktaedrycznych kryształów tlenku magnezowego lub tlenku glinowego; warstwy te są wzajemnie połączone w wyniku uwspólnienia atomów tlenu. Grubość płytki montmorylonitu wynosi 0,96 nm, natomiast pozostałe jej wymiary zawierają się w granicach 200—1000 nm. Między poszczególnymi płytkami występują wzajemne oddziaływania poprzez siły van der Waalsa; odległość między dwiema sąsiednimi płytkami (zwana z ang. *gallery* lub *interlayer*) w wysuszonym w temp. 150 °C MMT wynosi ok. 0,3 nm.

Płytki są obdarzone powierzchniowym ładunkiem ujemnym, którego (ustalona teoretycznie) gęstość wynosi jeden jon na 1,36 nm² powierzchni płytki [1, 2]. Znaj-

¹⁾ Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych METALCHEM, ul. Marii Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń

²⁾ Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych, Polska Akademia Nauk, ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

dujące się w przestrzeni między płytkami jony metali alkalicznych neutralizują ten ujemny ładunek, zgromadzony na powierzchni płytek. Suma grubości płytki i odległości między dwiema sąsiednimi płytkami zwana jest wymiarem podstawowym i określana jako *d-spacing*. Wymiar ten zależy od wilgotności MMT i mieści się w przedziale 1,24–1,45 nm.

Od pięciu do dziesięciu wzajemnie równoległych płytek, połączonych siłami van der Waalsa, tworzy cząstkę pierwotną MMT, której całkowita grubość wynosi 7–12 nm. Z cząstek tych formują się aglomeraty grubości 200–1000 nm [3, 4].

Montmorylonit przeznaczony do napełniania tworzyw polimerowych, po wydobyciu, poddaje się oczyszczaniu, tak aby końcowa zawartość składników o strukturze niepłytkowej nie przekraczała 5 % obj. Znanych jest wiele metod oczyszczania MMT, z których większość wykorzystuje operacje mechanicznego lub hydrodynamicznego rozdrabniania, sedymentacji, mycia i suszenia [5–8].

Wspomniane już zainteresowanie MMT jako składnikiem nanokompozytów polimerowych jest spowodowane dużymi wartościami zarówno powierzchni właściwej zdyspergowanego montmorylonitu (750–800 m²/g), jak i jego współczynnika wymiany jonów (*cation exchange capacity* — CEC) (80–150 meq/100 g). Wadą MMT jest jednak jego hydrofilowość oraz fakt, że jest on termodynamicznie mieszalny jedynie z niektórymi polimerami, np. z poli(tlenkiem etylenu) i poli(alkoholem winylowym). Dlatego też stosowanie MMT do napełniania wielu innych polimerów, zwłaszcza zaś polimerów niepolarnych, powoduje konieczność modyfikowania jego właściwości powierzchniowych [9, 10, 11].

Jednym ze sposobów modyfikowania jest wymiana znajdujących się między płytkami MMT jonów metali alkalicznych na inne jony. Rodzaj podstawianych jonów zależy od typu napełnianego polimeru, jednak najczęściej stosuje się czwartorzędowe jony alkiloamoniove, głównie ze względu na wytrzymałość powstających wiązań z płytkami MMT. W takim przypadku do modyfikowania są używane czterorzędowe sole amoniowe kwasów tłuszczowych, a wymiana jonów jest możliwa dzięki dużej wartości CEC. Efektem wymiany jest przede wszystkim zwiększenie odległości między płytkami MMT do ok. 2,6 nm, zmniejszenie swobodnej energii powierzchniowej płytek oraz polepszenie zwilżalności, co ułatwia zdyspergowanie płytek montmorylonitu w osnowie polimerowej. Ponadto powstają przy tym w strukturze MMT grupy funkcyjne zdolne do reagowania z polimerem, co poprawia szereg właściwości użytkowych nanokompozytu [12, 13]. Stosowanie tego rodzaju modyfikatora jest jednak ograniczone ze względów zdrowotnych, dopuszczalne bowiem stężenie związków alkiloaminowych w nanokompozycie nie powinno przekraczać 5 ppm; ponadto zaś związki te charakteryzują się małą stabilnością cieplną (większość z nich ulega rozkładowi już w temp. 220–250 °C), co

ogranicza możliwość ich użycia tylko do wybranych tworzyw polimerowych [1].

Decydujący wpływ na właściwości nanokompozytu ma stopień rozproszenia płytek nanonapełniacza w polimerowej osnowie [14]. Uzyskanie jednorodnej, eksfoliowanej (rozwarstwionej) struktury, zwłaszcza w odniesieniu do polimerów niepolarnych, jest bardzo trudne ze względu na termodynamiczną niemieszalność MMT i polimeru oraz wspomnianą już bardzo małą odległość między dwiema kolejnymi płytkami (odległość ta jest mniejsza od średniego promienia ruchu rotacyjnego fragmentów łańcucha polimeru) [15]. Aby uzyskać poprawę wzajemnej mieszalności MMT/polimer, oprócz modyfikowania MMT, niezbędne jest stosowanie dodatkowego, na ogół wielkocząsteczkowego składnika z wbudowanymi grupami polarnymi. Składnik taki spełnia w omawianym układzie funkcję kompatybilizatora [16], polegającą na ułatwieniu zdyspergowania cząstek nanonapełniacza w osnowie polimeru oraz spowodowaniu tworzenia się wiązań chemicznych między płytkami modyfikowanego MMT a grupami funkcyjnymi kompatybilizatora. Powstające przy tym silne wiązania wodorowe nie tylko wzmacniają oddziaływania międzyfazowe, ale także powodują wprowadzanie łańcuchów polimerycznego kompatybilizatora i napełnianego polimeru w przestrzenie między płytkami MMT [17]. W praktyce, w roli kompatybilizatorów stosuje się najczęściej polimery funkcjonalizowane na drodze szczyplenia nienasyconych monomerów funkcyjnych, takich jak np. kwas akrylowy lub bezwodnik maleinowy [18, 19]. Celem modyfikacji MMT może być też polepszenie użytkowych właściwości napełnianych nim polimerów [20].

Nanokompozyty polimerowe wytwarza się także z zastosowaniem procesu wytłaczania, podczas którego następuje zmieszanie uplastycznionego tworzywa polimerowego z nanonapełniaczem. Sposób ten umożliwia otrzymywanie nanokompozytów na podstawie polimerów niepolarnych oraz polarnych; ma on coraz większe znaczenie praktyczne, gdyż pozwala na uzyskanie nanokompozytu nawet w niewielkiej ilości z zastosowaniem powszechnie dostępnych wytłaczarek, zwłaszcza zaś wytłaczarek dwuślimakowych współbieżnych [21].

Celem badań opisanych w niniejszym artykule i stanowiących kontynuację naszych poprzednich prac [22–25] było ustalenie wpływu zawartości jednego wybranego kompatybilizatora a także warunków procesu wytwarzania na strukturę oraz właściwości mechaniczne, cieplne i barierowe nanokompozytu na podstawie izotaktycznego polipropylenu i MMT, otrzymanego metodą dwuślimakowego wytłaczania współbieżnego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Polipropylen: „Malen P”, F401 — MFR (2,16 kg; 230 °C) = 2,4–3,2 g/10 min, granica plastyczności przy

rozciąganiu = 30 MPa, naprężenie zrywające = 20 MPa (producent PKN Orlen).

— Montmorylonit modyfikowany: „Cloisite 15A”, $d_{001}=3,15$ nm, CEC=125 meq/100 g, gęstość=1,66 Mg/m³, modyfikowany czwartorzędowymi solami amoniowymi kwasów tłuszczowych (dostawca: Southern Clay Products).

— Kompatybilizator: „Polybond 3150”, MFR (2,16 kg; 230 °C) = 50 g/10 min, polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym, zawartość grup maleinowych 0,5 % obj. (producent Uniroyal Chemical Products).

Stanowisko badawcze i warunki procesu wytwarzania nanokompozytu

Badania prowadzono z wykorzystaniem wylączarki dwuślimakowej współbieżnej typ „TSK 20” (średnica ślimaków — 20 mm, L/D — 40) z segmentowym układem uplastyczniającym, wyposażonej w intensywnie mieszająco-ścinającą konfigurację ślimaków oznaczoną symbolem K2 (por. rys. 2 w [26]). Odważone ilości poszczególnych składników nanokompozytu mieszano za pomocą mieszarki jednostopniowej, następnie podawano do zasobnika wylączarki. Granulowanie wykonywano na zimno, chłodząc wytłoczoną powietrzem o temp. 25 ± 3 °C. Zastosowano następujące trzy warianty procesu wytwarzania nanokompozytu:

W1 — Wytłaczanie dwuślimakowe współbieżne jednokrotne — jednoczesny zasyp wstępnie zmieszanych składników do zasobnika wylączarki, prędkość obrotowa ślimaków 250 min⁻¹, profil temperaturowy układu uplastyczniającego: 185/195/195/195 °C, temperatura głowicy 195 °C.

W2 — Wytłaczanie dwuślimakowe współbieżne dwukrotne — otrzymany wg wariantu W1 nanokompozyt wytłacza się ponownie z zachowaniem identycznych warunków.

W3 — Wytłaczanie dwuślimakowe współbieżne dwuetapowe — wytłaczanie kompatybilizatora z montmorylonitem i dopiero następnie wytłaczanie tak przygotowanego koncentratu z polipropylenem. Stosunek masowy poszczególnych składników nanokompozytu, tj. MM : kompatybilizator : PP, wynosił 1:4:15; pozostałe warunki procesu — jak W1.

Zestawienie oznaczeń próbek i warunków prowadzenia procesu zawiera tabela 1.

Metody badań

— Metodą WAXS (w transmisji w przedziale kątów 2θ od 1 do 9°) badano stan zdyspergowania płytek MMT w osnowie PP. Wykorzystano sterowany komputerowo dyfraktometr rentgenowski połączony z generatorem promieniowania rentgenowskiego Cu K α ($V = 50$ kV, $I = 30$ mA). Linie o długości fali $\lambda = 0,1541$ nm filtrowano za pomocą filtru Ni lub elektronicznie. Dyfraktogramy 2θ otrzymywano stosując kąt rozwarcia szczelin

Tabela 1. Oznaczenie i skład badanych próbek nanokompozytów oraz wariant procesu ich wytwarzania

Tabela 1. Samples denotations, their compositions and the variants of preparation processes

Symbol próbki	PP „Malen P” % mas.	„Cloisite 15A” % mas.	„Polybond 3150” % mas.	Wariant
P1 (PP)	100	—	—	W1
R1	85	5	10	W1
R2	75	5	20	W1
R3	70	5	25	W1
R4	65	5	30	W1
R5	60	5	35	W1
R6	55	5	40	W1
R1a	85	5	10	W2
R2a	75	5	20	W2
R3a	70	5	25	W2
R4a	65	5	30	W2
R5a	60	5	35	W2
R6a	55	5	40	W2
S1	75	5	20	W3

= 0,05°. W celu uniknięcia wpływu orientacji płytek MMT w nanokompozycie (powstającej podczas mieszająco-ścinającego wytłaczania nanokompozytów) wytwarzano próbki proszkowe. Mianowicie, granulaty nanokompozytów rozdrabniano w młynku nożowym w temperaturze ciekłego azotu. Z luźnego przemiału formowano płytki grubości 1 mm między dwiema warstwami folii poliimidowej („Kapton”). W przeciwieństwie do granulatu, prasowanych folii, bądź też wtryskiwanych beleczek z nanokompozytów, próbki proszkowe nie wykazywały uprzywilejowanych kierunków orientacji płytek MMT.

— Elektronowy mikroskop transmisyjny (TEM) „Tesla BS 500” (napiecie przyspieszające 90 kV) posłużył do oceny struktury nanokompozytów; z prasowanych w temp. 210 °C kęsków nanokompozytów o wymiarach 4,0 × 4,0 × 10,0 mm sporządzano w temperaturze pokojowej (za pomocą ultramikrotomu „Tesla” z wykorzystaniem świeżo wykonanych noży szklanych) ultracienkie ścinki. Zbierano je na powierzchni 10-proc. wodnego roztworu acetonu i umieszczano na standardowych miedzianych siatkach mikroskopowych.

— Właściwości mechaniczne (moduł sprężystości wzdłużnej, naprężenie maksymalne, naprężenie przy zerwaniu, wydłużenie przy zerwaniu) określano wg PN-EN ISO 527 za pomocą maszyny wytrzymałościowej „Tiratest 27025” (próbki długości 50±0,5 mm, typ 2).

— Masowy wskaźnik szybkości płynięcia wg PN-EN ISO 1133 badano w plastometrze kapilarnym „Dynisco LMI 4003” (temp. 230 °C, obciążenie 2,16 kg).

— Udarność Charpy z karbem mierzono wg PN-EN ISO 179-1 w urządzeniu „Pendelschlagwerk PSW 0,4”.

— Dynamiczne właściwości mechaniczne oceniano w aparacie „DMA 2980” prod. TA Instruments w następujących warunkach: szybkość ogrzewania 2 deg/min, zakres temperatury od -50 do +150 °C, sposób odkształ-

cania — zginanie dwuosiowe, częstotliwość odkształcania — 1 Hz, atmosfera powietrza.

— Badania termogravimetryczne i DSC wykonywano z zastosowaniem analizatora termogravimetrycznego „STA 625” prod. Polymer Labs. Próbkę ok. 10 mg ogrzewano w temp. 20—600 °C z szybkością 20 deg/min, w atmosferze powietrza bądź azotu, rejestrując przy tym sygnały termogravimetryczne i DSC.

— Temperaturę ugięcia pod obciążeniem (HDT) wg PN-EN ISO 75-1,2:2004 i PN-EN ISO 291 rejestrowano aparatem „Zwick” typ 2Z. Kształtki do badań przygotowywano metodą wtryskiwania wg PN-EN ISO 294-1:2002, a następnie kondycjonowano je w warunkach standardowych (temp. 23±2 °C, wilgotność względna 50±5 %). W celu zminimalizowania wpływu warunków przygotowywania, kształtki wygrzewano w ciągu 1 h w temp. 60 °C. Zastosowano następujące warunki badania temperatury ugięcia: nominalne obciążenie zginające 1,8 MPa, położenie kształtki — na boku, szybkość przyrostu temperatury 120 deg/1 h, odległość między wspornikami kształtki 100,0 mm.

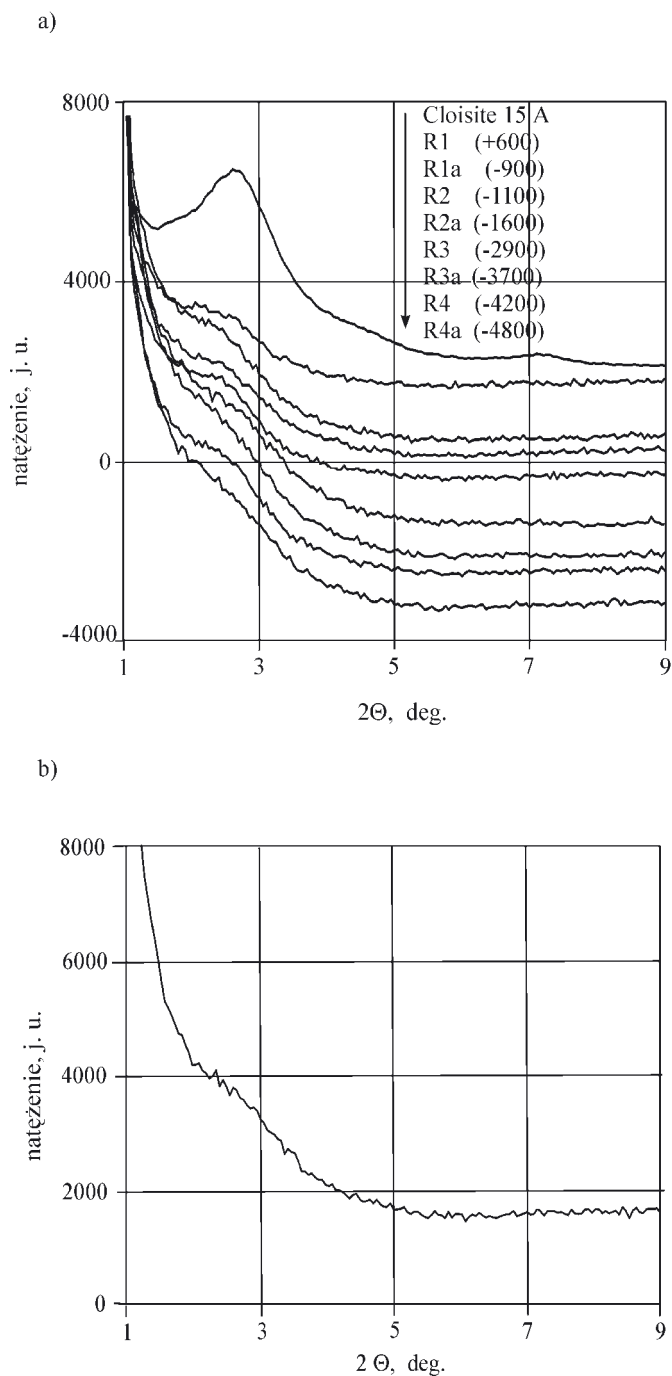
— Przepuszczalność tlenu oceniano wg ASTM D 1434-1988 w temp. 21 °C metodą objętościową, za pomocą aparatu „CS 135 C” prod. Custom Scientific Instruments; kapilara średnicy 0,5 mm, różnica ciśnień 100—95 psi (7—6, 65 atm).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Stopień interkalacji i eksfoliacji MMT

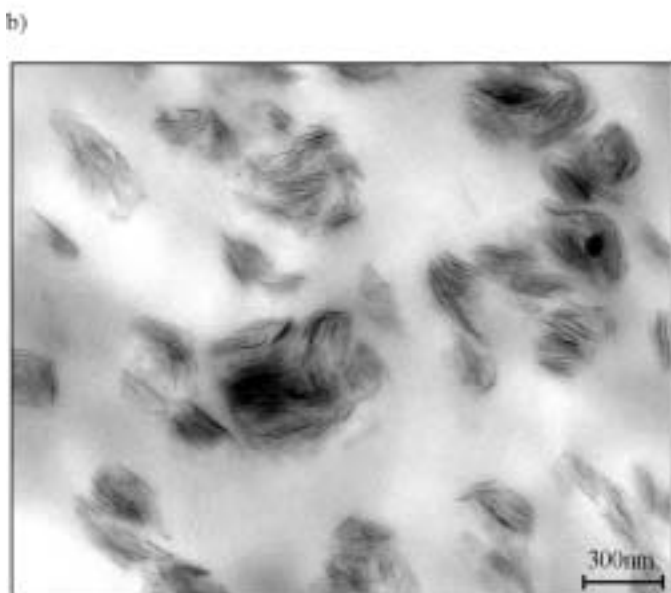
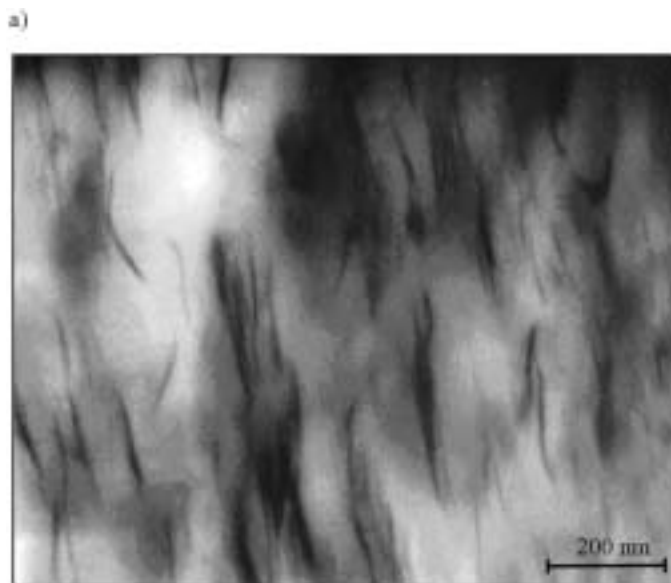
Na podstawie analizy dyfraktogramów rentgenowskich (rys. 1a, 1b) dokonano oceny stopnia interkalacji (tj. rozsunęcia warstw MMT przez kompatybilizator lub polimer) i eksfoliacji proszkowych próbek nanokompozytów. Tak więc można zauważyć wybrzuszenie na rosnącym zboczku krzywej (malejący kąt dyfrakcji $2\theta \approx 2,4\text{—}2,7^\circ$). Wyjątek w przypadku próbek R3a, R4a oraz S1 (wybrzuszenie jest bardzo małe lub niezauważalne) świadczy o wysokim stopniu eksfoliacji MMT w tych trzech próbkach. Wybrzuszenie na zboczku pozostałych krzywych dyfrakcyjnych prawie nie zmienia położenia w stosunku do odpowiedniego pików charakterystycznego czysty MMT („Cloisite 15A”); wskazuje to na niewielki stopień wnikania kompatybilizatora i/lub PP w galerię MMT w tych nanokompozytach, co pociąga za sobą znacznie gorszą eksfoliację.

Najsilniejsza eksfoliacja MMT nastąpiła w próbce S1. Potwierdzają tę obserwację badania ultracienkich ściników nanokompozytu S1 za pomocą TEM. Rysunek 2a przedstawia mikrofotografię szczegółów eksfoliacji płytek. Każda z widocznych tu płytek jest izolowana od pozostałych (brak widocznych zgrupowań); ich wymiary wynoszą 0,5—2 μm. Mikrofotografie większych obszarów nanokompozytu wykonane w mniejszej skali pokazują pełną eksfoliację oraz równomierne rozproszenie wszystkich płytek MMT w objętości PP. Przedstawiona



Rys. 1. Dyfraktogramy rentgenowskie proszkowych próbek nanokompozytów: a) próbki R1, R1a, R2, R2a, R3, R3a, R4 i R4a i proszku montmorillonitu „Cloisite 15”, b) próbka S1. Na rys. 1a krzywe przesunięto pionowo w celu lepszego uwidocznienia szczegółów, liczby przy symbolach próbek oznaczają wartości (w j. u.) odjęte od rzeczywistych wartości współrzędnej na osi y

Fig. 1. Diffraction patterns of powder samples of nanocomposites: a) the samples R1, R1a, R2, R2a, R3, R3a, R4, R4a and montmorillonite powder „Cloisite 15”, b) sample S1. In Fig. 1a the curves are shifted vertically for better demonstration of the details; the numbers at the samples' symbols mean the values (in arbitrary units) deducted from true values of coordinates at y-axis



Rys. 2. Mikrofotografie TEM ultracienkiego ścinka nanokompozytu: a) eksfoliowana próbka S1, b) próbka nanokompozytu „Malen F401” z 6 % mas. montmorylonitu „Cloisite 15” (bez eksfoliacji)

Fig. 2. TEM image of ultra-thin section of nanocomposite: a) exfoliated S1 sample, b) sample of nanocomposite „Malen F401” with 6 wt. % of montmorillonite „Cloisite 15” (not exfoliated)

na rys. 2b mikrofotografia dotyczy kompozytu „Malen F401” + 6 % mas. montmorylonitu „Cloisite 15” bez kompatybilizatora. Widoczna jest tu wyraźna różnica w porównaniu z rys. 2a spowodowana brakiem eksfoliacji.

Właściwości przetwórcze i mechaniczne

Analiza wyników badań właściwości przetwórczych (MFR) kompozytów (tabela 2) wskazuje, że w przypad-

ku próbek wytłaczanych wg wariantów W1 i W2 wraz ze wzrostem zawartości kompatybilizatora występuje zwiększanie się MFR nanokompozytu; jest to spowodowane dużą wartością MFR tego składnika (50 g/10 min). Znacznie większe wartości MFR próbek wytłaczanych wg wariantu W2 są wynikiem mechanotermicznej degradacji polipropylenu, spowodowanej przez dwukrotne wytłaczanie.

Tabela 2. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia i statyczne właściwości mechaniczne nanokompozytów

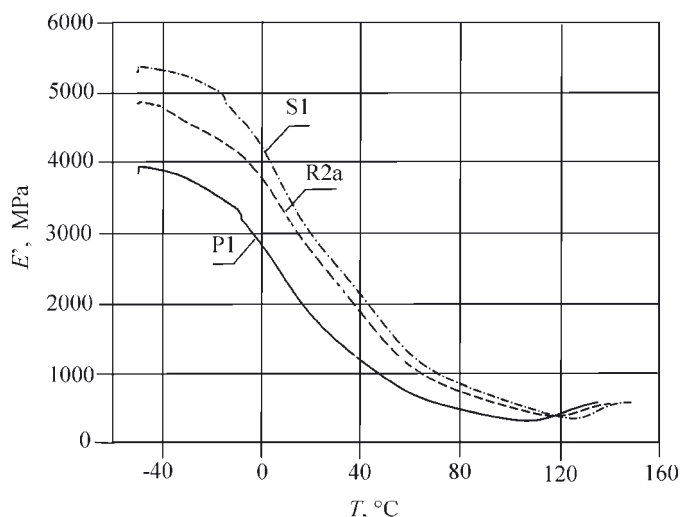
Tabela 2. Melt flow rate and static mechanical properties of nanocomposites

Symbol próbki wg tabeli 1	MFR g/10 min	Moduł sprężystości MPa	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Naprężenie zrywające MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Udarność wg Charpy ² kJ/m ²
P1 (PP)	4,3	1322,1	38,0	28,8	22,9	5,34
R1	3,5	1715,8	41,6	33,5	10,2	4,97
R2	4,2	1582,5	39,8	34,3	11,0	4,06
R3	4,6	1492,8	39,6	11,7	44,7	3,85
R4	6,6	1484,7	38,6	19,1	25,1	3,85
R5	6,6	1484,3	38,7	13,9	42,6	3,85
R6	6,7	1521,7	38,4	20,7	20,7	3,82
R1a	6,7	1653,2	41,8	27,7	16,8	4,75
R2a	7,3	1663,9	41,8	24,2	41,2	3,94
R3a	9,9	1664,3	41,1	22,9	30,8	3,29
R4a	10,0	1589,3	41,4	38,7	10,2	3,28
R5a	10,6	1603,3	40,3	38,2	10,5	3,22
R6a	11,4	1564,7	40,6	39,0	10,5	2,91
S1	3,3	1510,0	41,0	4,2	48,1	4,91

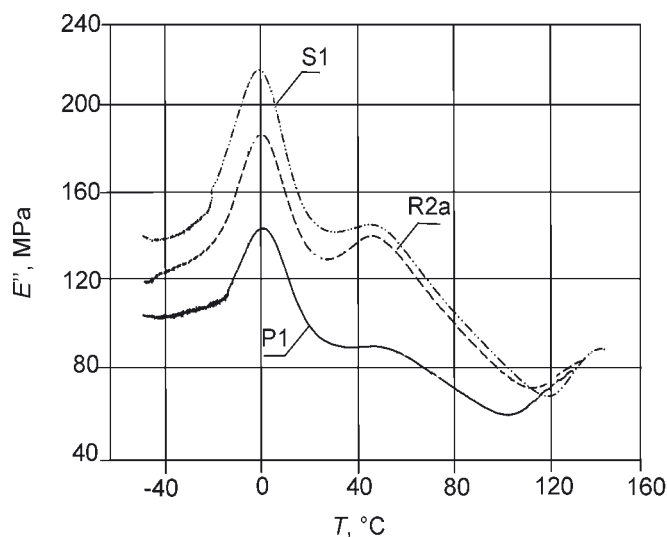
Analizując przedstawione w tabeli 2 niektóre statyczne właściwości mechaniczne, mianowicie moduł sprężystości wzdłużnej i wytrzymałość na rozciąganie, można stwierdzić, że w odniesieniu do próbek wytłaczanych wg wariantu W2 są one na ogół lepsze niż próbki z wariantu W1. W przypadku próbek R4a, R5a i R6a wartości te są przy tym zbliżone, co może świadczyć o uzyskaniu struktury przynajmniej interkalowanej, w przeciwnym bowiem razie wzrost zawartości kompatybilizatora powinien powodować zmniejszanie się tych wartości.

Odwrotną zależność można zaobserwować w przypadku udarności: większymi wartościami charakteryzują się tu próbki uzyskane wg wariantu W1. Wyników dotyczących naprężenia zrywającego i wydłużenia względnego przy zerwaniu nie można natomiast zinterpretować z punktu widzenia wpływu wariantu sposobu otrzymywania.

Z zawartych w tabeli 2 danych dotyczących jedynej próbki (S1) przygotowanej zgodnie z wariantem W3 wynika, że ma ona najmniejszy masowy wskaźnik szybkości płynięcia oraz największe wydłużenie względne



Rys. 3. Zależność dynamicznego mechanicznego modułu zachowawczego (E') próbek P1, R2a i S1 od temperatury (T)
 Fig. 3. Temperature (T) dependence of dynamic storage modulus (E') of the samples P1, R2a and S1

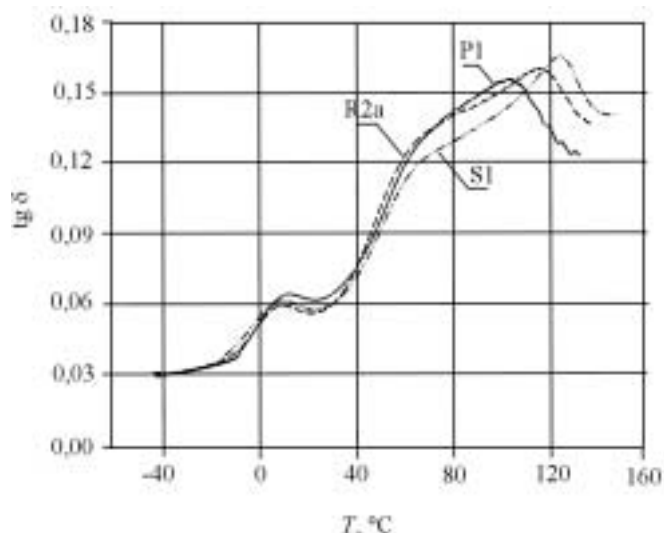


Rys. 4. Zależność modułu stratności próbek (E'') P1, R2a i S1 od temperatury (T)
 Fig. 4. Temperature (T) dependence of loss modulus (E'') of the samples P1, R2a and S1

przy zerwaniu; duża jest także jej wytrzymałość na rozciąganie i udarność. Dane te mogą wskazywać na dobrą eksfoliację MMT.

Badaniom dynamicznych właściwości mechanicznych poddano trzy próbki: P1 (czysty PP jako próbka porównawcza), R2a i S1. Wyniki, w postaci zależności modułu zachowawczego, modułu stratności oraz tangensa kąta stratności od temperatury, przedstawiono odpowiednio na rys. 3–5.

Z rys. 3 wynika, że w niskiej temperaturze, poniżej temperatury zeszczenia (T_g), obserwowanej w przedziale od +10 °C do +15 °C, moduły zachowawcze sprężystości próbek znacznie różnią się; w temp. -40 °C moduły



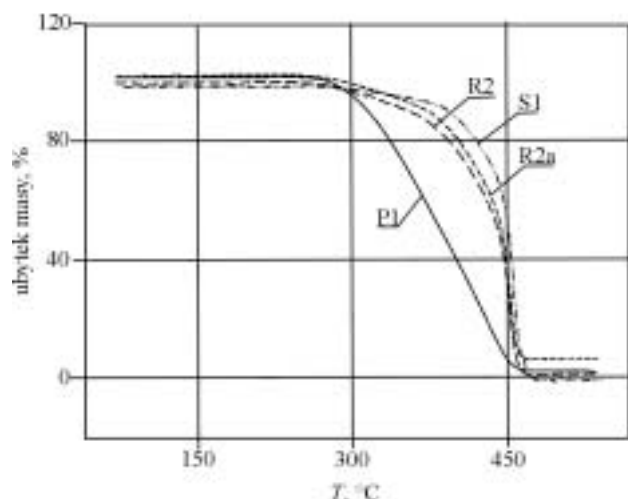
Rys. 5. Zależność tangensa kąta stratności ($\text{tg } \delta$) próbek P1, R2a i S1 od temperatury (T)
 Fig. 5. Temperature (T) dependence of loss tangent ($\text{tg } \delta$) of the samples P1, R2a and S1

te wynoszą odpowiednio 3,9 GPa (P1), 4,8 GPa (R2a) i 5,4 GPa (S1). Warto zaznaczyć, że wartość T_g określona na podstawie pomiaru dynamicznych właściwości mechanicznych różni się od wynoszącej -5 °C wartości oznaczonej metodą DSC. Tak więc, faza amorficzna próbki S1 jest najsilniej wzmocniona płytkami MMT, co świadczy o lepszym rozwarstwieniu MMT w próbce S1 niż w próbce R2a. Warto podkreślić, że obie te próbki charakteryzują się wyraźnie większą wartością E' niż porównawcza próbka P1. W badanym przedziale temperatury brak przejść relaksacyjnych w temp. $< T_g$, jedynie w pobliżu -50 °C widoczny jest początek słabej relaksacji gamma.

Piki modułu stratności (rys. 4) próbek R2a i S1 są nieco przesunięte w stronę niższej temperatury, w porównaniu z próbką P1; jest to spowodowane dość dużym udziałem w nich kompatybilizatora o niższej wartości T_g .

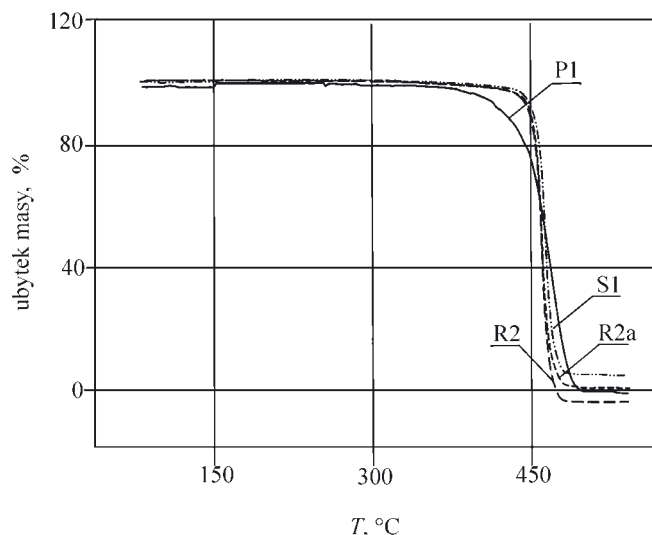
Na rysunku 5, przedstawiającym zmiany $\text{tg } \delta$ w temperaturze bliskiej T_g , w przypadku wszystkich próbek są widoczne piki o zbliżonej intensywności; świadczy to o podobnej zawartości fazy amorficznej.

W obszarach relaksacji alfa1 (40–70 °C) i alfa2 (80–140 °C) zachodzą procesy związane z ruchami, odpowiednio, defektów w kryształach oraz fragmentów kryształów. Próbki P1 i R2a w obszarze relaksacji alfa1 zachowują się podobnie (rys. 5), co dowodzi podobnych defektów w kryształach. Można także wnioskować, że eksfoliacja MMT jest niepełna i tylko w niewielkim stopniu wpływa na strukturę kryształów izotaktycznego PP. W temperaturowym przedziale relaksacji alfa2 widoczne są natomiast największe różnice: w przypadku próbki S1 występuje pik w temp. ok. 130 °C, próbki R2a — ok. 120 °C, a P1 — ok. 110 °C. Te przesunięcia pików wynikają z rosnącej (w kolejności P1<R2a<S1) stabiliza-



Rys. 6. Krzywe TGA próbek P1, R2, R2a i S1; atmosfera powietrza

Fig. 6. TGA curves of the samples P1, R2, R2a and S1; air atmosphere



Rys. 7. Krzywe TGA próbek P1, R2, R2a i S1, atmosfera azotu
Fig. 7. TGA curves of the samples P1, R2, R2a and S1; nitrogen atmosphere

cji i z unieruchomienia fragmentów kryształów PP przez płytki MMT; płytki te są więc najlepiej eksfoliowane w próbce S1. Uwidoczni się to także w postaci rosnącej w takiej samej kolejności temperatury ugięcia pod obciążeniem (por. dalszy tekst).

Właściwości cieplne

Rysunki 6 i 7 przedstawiają wyniki termograwimetrycznych badań wybranych charakterystycznych próbek nanokompozytów; odnoszą się one, odpowiednio, do atmosfery powietrza lub azotu. Za początkową temperaturę rozkładu termicznego (T_p) przyjęliśmy temperaturę, w której ubytek masy próbki osiąga 5%. Tak określona wartość T_p w atmosferze powietrza próbki P1

wynosi 295,24 °C, a próbki S1 365,09 °C; odpowiednie wartości ich T_p w atmosferze azotu to 410,39 i 444,81 °C. Duża (wynosząca 70 °C) różnica między wartościami T_p w atmosferze powietrza dowodzi znacznego utrudnienia dyfuzji tlenu w nanokompozycie (S1) w porównaniu z czystym polipropylem (P1). Natomiast w atmosferze azotu powinna przebiegać przede wszystkim degradacja termiczna z niewielkim tylko udziałem termooksydacji zachodzącej pod wpływem resztkowych ilości zaabsorbowanego tlenu. I rzeczywiście, różnica między wartościami T_p próbek polipropylenu i nanokompozytu jest tu znacznie mniejsza (34 °C), gdyż ich degradacja termiczna w atmosferze azotu przebiega podobnie.

T a b e l a 3. Temperatura ugięcia pod obciążeniem (HDT) nanokompozytów

T a b l e 3. Heat distortion test (HDT) of nanocomposites

Symbol próbki wg tabeli 1	HDT, °C
P1 (PP)	68
R2	73
R2a	72
S1	77

Inną ocenianą właściwość cieplną stanowiła temperatura ugięcia pod obciążeniem (HDT). Wszystkie badane nanokompozyty (tabela 3) charakteryzują się wyższą wartością HDT niż polipropylem (P1). Jest to tendencja przewidziana już na podstawie wyników badań dynamicznych właściwości mechanicznych. Najwyższą wartość HDT nanokompozytu S1 potwierdza wzmacniająca rolę dobrze eksfoliowanych i równomiernie rozproszonych w matrycy polipropylenowej płytek MMT.

Właściwości barierowe

Za kryterium oceny właściwości barierowych nanokompozytów posłużyły wyniki badania przepuszczalności tlenu w temperaturze pokojowej, odnoszące się do czystego polipropylenu i wybranych nanokompozytów (tabela 4). Rozproszenie płytek MMT w nanokompozytach zmniejsza przenikalność tlenu (nawet o ok. 40%), w porównaniu z odpowiednią wartością dotyczącą czystego polipropylenu. Najmniejszą przenikalnością

T a b e l a 4. Przepuszczalność tlenu charakteryzująca nanokompozyty

T a b l e 4. Oxygen permeability characterizing the nanocomposites

Symbol próbki wg tabeli 1	Średnia grubość próbki, mm	Średnia przenikalność tlenu, $\text{cm}^3 \cdot \text{mm} / 24\text{h, atm}$
P1 (PP)	0,47	27,6
R2	0,48	24,6
R2a	0,49	22,2
S1	0,46	16,1

tlenu charakteryzuje się nanokompozyt S1, który, jak już wspomniano, wykazuje najsilniejszą eksfoliację glinki i najlepsze rozproszenie eksfoliowanych płytek MMT.

PODSUMOWANIE

Otrzymaliśmy nanokompozyt na osnowie izotaktycznego polipropylenu i montmorylonitu modyfikowanego solami amoniowymi, z udziałem polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym jako kompatybilizatora. Pod względem cech użytkowych — właściwości mechanicznych, odporności na degradację termooksydacyjną oraz charakterystyki barierowej — nanokompozyt taki ma znacznie lepsze właściwości niż polipropylen. Warunkiem uzyskania tego rodzaju produktu (próbka S1) jest właściwy, opisany jako wariant W3, sposób i kolejność mieszania składników z zastosowaniem do tego celu wytłaczarki dwuślimakowej o profilu mieszająco-ścinającym. Wytworzony tą metodą nanokompozyt charakteryzuje się pełną eksfoliacją i równomiernym rozproszeniem płytek MMT, co potwierdzono badaniami dyfrakcji rentgenowskiej oraz za pomocą elektronicznej mikroskopii transmisyjnej. Natomiast w nanokompozytach o podobnym stopniu eksfoliacji (R3a i R4a), lecz otrzymanych zgodnie z wariantem W2, brak równomierności rozproszenia płytek MMT; powoduje to pogorszenie właściwości mechanicznych, niższą temperaturę ugięcia pod obciążeniem i niższą początkową temperaturę termooksydacji. Ta ostatnia cecha jest silnie skorelowana ze zmniejszoną przepuszczalnością tlenu wynikającą z wydłużonej drogi jego dyfuzji. Ten znany już od dawna efekt uwytadnia się dzięki orientacji płytek w płaszczyźnie folii.

Prace naukowe finansowane ze środków KBN w latach 2002—2005 jako projekt badawczy nr 4T0E 02523.

LITERATURA

1. Utracki L. A.: „Clay — Containing Polymeric Nanocomposites”, Rapra Technology, 2004, str. 73—93.
2. Kacperski M.: *Polimery* 2002, **47**, 801.
3. Kornmann X.: „Synthesis and Characterisation of Thermoset-Layered Silicate Nanocomposites”, Lulea University of Technology 2001, str. 1—10.
4. Giannelis E. P., Krishnamoorti R., Manias E.: *Adv. Polym. Sci.* 1999, **138**, 108.
5. Pat. USA 3 951 850 (1976)
6. Pat. USA 6 050 509 (2000).
7. Pat. USA 6 596 803 (2003).
8. Pat. USA 6 737 464 (2004).
9. Pawlak A., Morawiec J., Piórkowska E., Gałęski A.: *Polimery* 2004, **49**, 240.
10. Oleksy M., Heneczowski M.: *Polimery* 2005, **50**, 143.
11. Kellar K., Jurkowski B., Mencil K.: *Polimery* 2005, **50**, 449.
12. Manias E., Touny A., Wu L., Chang T. C.: *Chem. Mater.* 2001, **13**, 3516.
13. Ray S. S., Okamoto M.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 1539.
14. Vaia R. A., Giannelis E. P.: *Macromolecules* 1997, **30**, 8000.
15. Krishnamoorti R., Vaia R. A., Giannelis E. P.: *Chem. Mater.* 1996, **8**, 1728.
16. Usuki A., Kato M., Okada A., Kurauchi T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **63**, 137.
17. Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **67**, 87.
18. Vaia R. A., Giannelis E. P.: *Macromolecules* 1997, **30**, 7990.
19. Merinka D., Chmielova M., Kolendova A., Weiss Z., Capkova P., Simonik J.: *Inter. Polym. Proc.* 2003, **18**, 2.
20. Nour M. A., Hassanien M. M.: *Polimery* 2005, **50**, 371.
21. Gołębiowski J.: *Przem. Chem.* 2004, **83**, 15.
22. Morawiec J., Pawlak A., Slouf M., Gałęski A., Piórkowska E.: *Polimery* 2004, **49**, 52.
23. Gołębiowski J.: „Influence of the melt compounding process conditions on properties of PP-layered clay nanocomposites”, materiały konf. Plastko — 2005, Zlin (Czechy) 2005, 27.
24. Gołębiowski J.: „Wpływ warunków procesu wytwarzania na właściwości nanokompozytu polipropylenu z montmorylonitem”, materiały XVII Konferencji Naukowej „Modyfikacja Polimerów”, Wrocław 2005, str. 294.
25. Gołębiowski J.: „Badania procesu wytwarzania nanokompozytu polipropylenu z montmorylonitem metodą wytłaczania dwuślimakowego”, „Materiały polimerowe i ich przetwórstwo”, wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004, str. 146.
26. Stasiak J.: *Polimery* 2005, **50**, 881.

Otrzymano 6 IX 2005 r.