

Funkcjonalizowany nanonapełniacz polimerów – otrzymywanie, charakterystyka i zastosowanie

Ewa Wierzbicka^{1), *)}, Izabella Legocka¹⁾, Elżbieta Wardzińska-Jarmulska¹⁾, Barbara Szczepaniak¹⁾, Michał Krzyżewski¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.670

Streszczenie: Przedstawiono badania dotyczące modyfikacji polimerów funkcjonalizowanym nanonapełniaczem. Scharakteryzowano strukturę i właściwości natywnego haloizytu oraz metodykę otrzymywania i właściwości haloizytu modyfikowanego mocznikiem. Zbadano właściwości mechaniczne nanokompozytów żywicy epoksydowej (EP) z modyfikowanym haloizytem. Omówiono wytrzymałość mechaniczną nanokompozytów żywic: mocznikowo-formaldehdowej (UF) oraz fenolowo-formaldehdowej (PF), modyfikowanych na etapie syntezy za pomocą funkcjonalizowanego haloizytu o strukturze hybrydowej. Przedstawiono wpływ zastosowanego nanonapełniacza na ograniczenie emisji formaldehydu z żywic fenolowo-formaldehdowych i mocznikowo-formaldehdowych.

Słowa kluczowe: nanonapełniacze, haloizyt, napełniacze o strukturze organiczno-nieorganicznej, modyfikacja polimerów.

Functionalized nanofiller for polymers – preparation, properties and application

Abstract: The study on the modification of polymers using a functionalized nanofiller has been described. The structure and properties of the native halloysite as well as the methods of preparation and the properties of halloysite modified by urea were characterized. The mechanical properties of the composites based on epoxy resin, urea-formaldehyde resin and phenol-formaldehyde resin containing from 1 to 4 wt % urea-modified halloysite, added *in situ* during the resin synthesis, were investigated. The effect of urea-modified halloysite on reducing the formaldehyde emission from phenol- and urea-formaldehyde resins has been demonstrated.

Keywords: nanofillers, halloysite, organic-inorganic hybrid fillers, modification of polymers.

W Instytucie Chemii Przemysłowej opracowano metodę otrzymywania funkcjonalizowanych nanonapełniaczy w postaci haloizytu modyfikowanego różnego rodzaju związkami organicznymi. W wyniku modyfikacji powierzchni haloizytu za pomocą ultradźwięków oraz przy użyciu związku organicznego uzyskano poprawę mieszalności polimeru z cząstkami mineralnymi. Zastosowanie ultradźwięków miało na celu zdefektowanie struktury krystalograficznej haloizytu, dzięki czemu powstały miejsca aktywne, umożliwiające dalszą modyfikację związkami organicznymi. Przewidywano, że otrzymane związki o hybrydowej budowie nieorganiczno-organicznej będą wykazywały znacznie lepszą dyspergowalność w matrycy polimerowej oraz że będą stabilizować strukturę materiału kompozytowego, a równocześnie w istotnym stopniu poprawiać jego właściwości termiczne, mechaniczne i barierowe.

Wytworzone w IChP modyfikowane nanonapełniacze mineralne mogą reagować z polimerami lub z innymi składnikami wytwarzanego materiału kompozytowego. W niniejszym artykule opisano metodykę otrzymywania oraz właściwości haloizytu frakcji PJF (haloizyt o zmniejszonej do ok. 5 % zawartości żelaza, pochodzący z polskiej kopalni Dunino), zmodyfikowanego mocznikiem. Scharakteryzowano również wybrane właściwości nanokompozytów polimerowych zawierających opracowany nanonapełniacz. Omówiono nanokompozyty żywic epoksydowych, żywic fenolowo-formaldehdowych oraz żywic mocznikowo-formaldehdowych z udziałem haloizytu modyfikowanego mocznikiem.

NANONAPEŁNIACZE MINERALNE

Najnowsze kierunki prac mających na celu poprawę właściwości użytkowych materiałów polimerowych obejmują możliwość zastosowania nanododatków, których przynajmniej jeden wymiar cząstek nie przekracza 100 nm. Najpowszechniej wykorzystywane nanododatki

¹⁾ Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: ewa.wierzbicka@ichp.pl

to nanonapełniacze mineralne z grupy glinokrzemianów: montmorylonit i haloizyt [1–7]. Ostatnio uwagę skupiają minerały ilaste z grupy kaolinitu ze względu na największe rozpowszechnienie w przyrodzie – stanowią one jeden z głównych składników skorupy ziemskiej. Minerały takie mogą być z powodzeniem użyte do produkcji organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych, stosowanych w różnych gałęziach przemysłu oraz ochronie środowiska. Dzięki specyficznej budowie haloizyt wykazuje cechy napełniaczy zarówno warstwowych, jak i rurkowych. Morfologia ziarna haloizytu zależy od jego pochodzenia, a w szczególności od warunków krystalizacji w środowisku geologicznym. Mineral ten jest zbudowany z warstw krzemowych tetraedrów i glinowych oktaedrów, tworzących porowatą przestrzenną strukturę. Pojedyncze płytki są od siebie oddzielone wolną przestrzenią, tzw. galerią, w której mogą się znajdować zaabsorbowane jony oraz cząsteczki (w tym także woda) luźno związane z powierzchnią płytki, głównie za pomocą wiązań wodorowych. W komórce elementarnej minerału są obecne cztery, związane z warstwą oktaedryczną grupy hydroksylowe, wykazujące różną orientację w stosunku do płaszczyzny. Trzy z nich są zlokalizowane na zewnętrznej powierzchni pakietu, a jedna grupa -OH znajduje się wewnątrz pakietu [8]. Na powierzchni ziaren haloizytu mogą zachodzić dwa typy reakcji – adsorpcja i szczepienie [9–12]. Około 30 % struktury tego minerału to sztywne, proste nanorurki (nazywane nanorurkami haloizytowymi) o średnicy 10–150 nm i długości ok. 2 μm , może on więc stanowić tańszą i bardziej ekologiczną alternatywę dla ciągle drogiego nanorurek węglowych [13].

Kompozyty polimerowe, od dawna wykorzystywane w charakterze materiałów konstrukcyjnych, znajdują obecnie zastosowanie w różnych, często bardzo specjalistycznych aplikacjach. Czynnikiem decydującym o szerokim zainteresowaniu nanokompozytami polimerowymi są: stosunkowo prosty sposób ich wytwarzania, duże możliwości sterowania właściwościami, a także względnie niewysoki koszt produkcji. Nowoczesne napełniacze wpływają na poprawę ściśle określonych cech użytkowych materiałów, a koszty ich otrzymywania są relatywnie niewielkie. Jak wiadomo stopień zdyspergowania napełniacza w matrycy polimerowej zależy od charakteru polimeru i jego zdolności do zwilżania cząstek mineralnego napełniacza, makroskopowe właściwości materiałów kompozytowych zależą natomiast od morfologii faz występujących w układzie i ich stabilizacji. Do osiągnięcia możliwie najlepszych właściwości produktu konieczne jest wytworzenie odpowiednich sił adhezji między matrycą polimerową a napełniaczem. Umiejętne łączenie cech minerałów warstwowych i cząstek organicznych na poziomie cząsteczkowym oraz sterowanie procesem eksfoliacji mogą być sposobem na otrzymywanie nanokompozytów o określonej założonej morfologii i zaprojektowanych właściwościach.

Hydrofilowy charakter powierzchni haloizytu utrudnia homogeniczne wprowadzenie go do polimeru, także oddziaływania międzyfazowe w nanokompozytach zawierających natywne nanonapełniacze glinokrzemianowe nie są dostatecznie silne. Haloizyt charakteryzuje się dużą porowatością (pojemność porów wynosi 0,19 cm^3/g , średnia średnica porów – 122,3 Å), powierzchnią właściwą (60,9 m^2/g) oraz jonowymiennością. Specyficzna budowa krystalograficzna, zespół określonych właściwości oraz wysoka czystość złoża, z którego jest wydobywany, umożliwiają modyfikację tego minerału, zarówno mechaniczną, jak i chemiczną za pomocą technologii bezodpadowych.

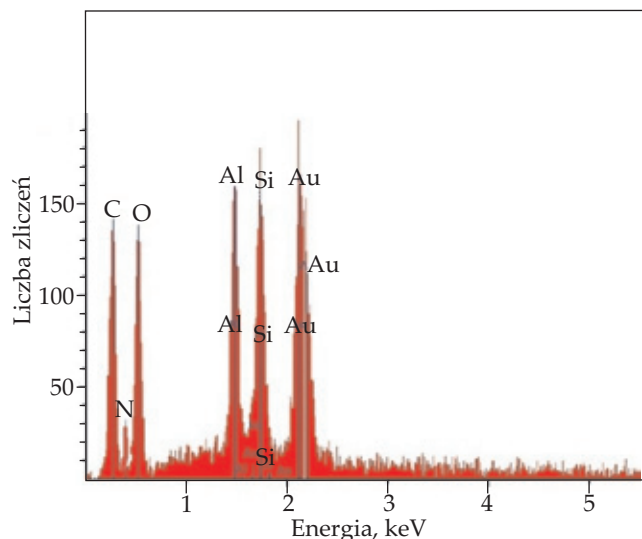
MODYFIKACJA HALOIZYTU

Technologia otrzymywania haloizytu modyfikowanego mocznikiem obejmowała dwa etapy. Pierwszy etap prac polegał na wstępnej obróbce natywnego haloizytu przy użyciu pola ultradźwiękowego o mocy 250–350 W, w myjce ultradźwiękowej firmy Intersonic w ciągu 2–3 h w środowisku wody demineralizowanej.

Na podstawie naszego bogatego doświadczenia w prowadzeniu procesów modyfikacji haloizytu różnego rodzaju związkami organicznymi możemy stwierdzić, że najkorzystniej jest stosować nanonapełniacze, w których stosunek masowy związku modyfikującego do haloizytu określa doświadczalnie weryfikowany wzór oparty na jonowymienności glinokrzemianów warstwowych [14].

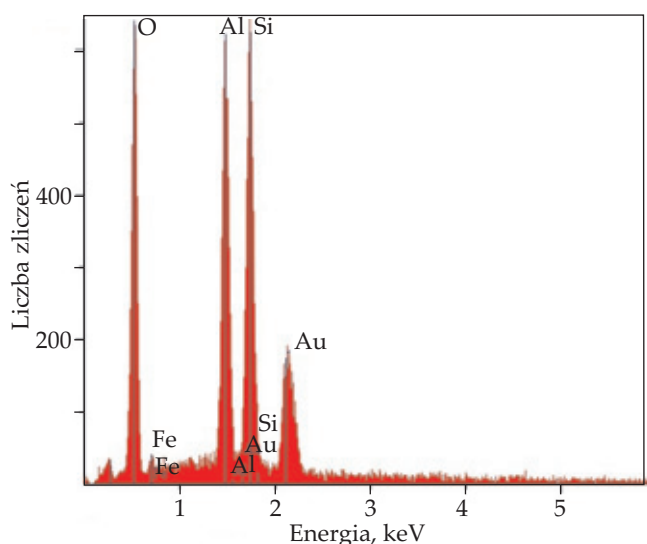
Wytwarzanie nanonapełniacza polegało na zmieszaniu haloizytu, poddanego uprzednio obróbce ultradźwiękami, ze związkiem organicznym rozpuszczonym w wodzie demineralizowanej i mieszanii za pomocą mieszadła mechanicznego w polu ultradźwiękowym przez 3 h, następnie odparowaniu rozpuszczalnika i wytworzeniu miałkiego proszku z suchego produktu przy użyciu młynka kulowego. Sposób otrzymywania nanonapełniaczy na bazie haloizytu jest chroniony licznymi patentami [15–23].

Efektywność procesu modyfikacji haloizytu oceniano m.in. za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z analizą powierzchni nanonapełniacza metodą spektrometrii dyspersji promieniowania rentgenowskiego (EDS). Uzyskane wyniki potwierdziły efektywność modyfikacji haloizytu. W widmach EDS zarejestrowano piki charakterystyczne dla pierwiastków obecnych na powierzchni badanej próbki. Analiza EDS powierzchni haloizytu modyfikowanego mocznikiem (HM) (rys. 1) wykazała obecność atomów węgla oraz azotu, których brak w czystym haloizycie (rys. 2). Mikrofotografie SEM (rys. 3a) natywnego haloizytu (H) obrazują strukturę płytkowo-rurkową, z bardzo dobrze widocznymi nanorurkami haloizytowymi. Zdjęcia SEM (rys. 3b) haloizytu zmodyfikowanego mocznikiem przedstawiają ziarna napełniacza w postaci luźnych, lekkich cząstek, połączonych w większe aglomeraty. Widoczne są również cząstki zmodyfikowanego haloizytu, na powierzchni których prawdopodobnie są osadzone cząstki mocznika.



Rys. 1. Widmo EDS haloizytu modyfikowanego mocznikiem (HM)

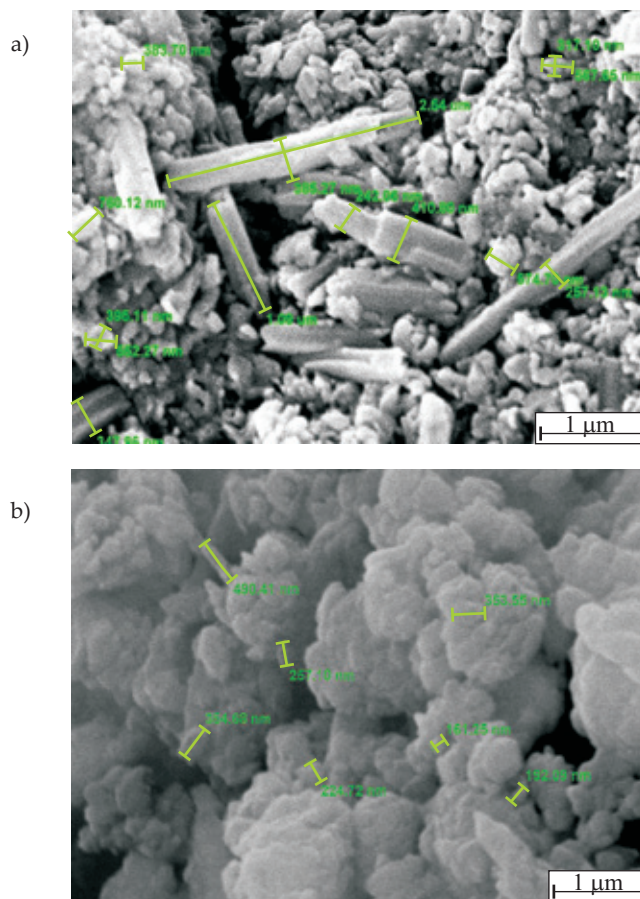
Fig. 1. EDS spectrum of halloysite modified by urea (HM)



Rys. 2. Widmo EDS haloizytu niemodyfikowanego (H)

Fig. 2. EDS spectrum of non-modified halloysite (H)

W celu określenia charakteru adsorpcji mocznika na powierzchni haloizytu wykonano również badania spektroskopowe w podczerwieni przy użyciu spektroskopu Perkin-Elmer FT-IR Spectrum. W wyniku mody-



Rys. 3. Mikrofotografia SEM: a) niemodyfikowanego haloizytu (H), b) haloizytu modyfikowanego mocznikiem (HM); powiększenie 20 000x

Fig. 3. SEM images of: a) non-modified halloysite (H), b) halloysite modified by urea (HM); magnification: 20 000x

fikacji nastąpiło przesunięcie pasm charakterystycznych dla grupy karbonylowej obecnej w moczniku, z 1675 cm^{-1} do 1653 cm^{-1} – w widmie nanonapełniacza HM. Zaobserwowano też zmianę długości fali pasma grupy NH, z 1654 cm^{-1} w moczniku do 1623 cm^{-1} w nanonapełniaczu HM.

Badania przy użyciu różnicowego kalorymetru skaninowego (DSC) umożliwiły ocenę przemian termicznych zachodzących w haloizycie w wyniku obróbki mechanochemicznej. Charakterystyczne wartości wyznaczone na podstawie termogramów zestawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1. Właściwości termiczne badanego nanonapełniacza

T a b l e 1. Thermal properties of halloysite nanofiller

Symbol próbki	Sposób modyfikacji	DSC		TGA	
		Temperatura przemian °C	$T_{5\%}$ °C	T_{maks} °C	Pozostałość w temp. 700 °C, %
H	–	103	403	445	86
HU	ultradźwięki	99	413	457	84
HM	ultradźwięki i powlekanie mocznikiem	95 (haloizyt) 130 (mocznik)	209	465	83

T a b e l a 2. Właściwości mechaniczne żywicy epoksydowej z dodatkiem modyfikowanego haloizytu

T a b e l e 2. Mechanical properties of epoxy resin/halloysite nanocomposites

Zawartość HM % mas.	Rozciąganie statyczne			Zginanie 3-punktowe			Udarność Charpy'ego bez karbu, kJ/m ²
	Naprężenie przy zerwaniu MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Moduł Younga MPa	Wytrzymałość na zginanie MPa	Strzałka ugięcia mm	Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	
0	29 ± 1	1,5 ± 0,4	2040 ± 15	36 ± 10	1,2 ± 0,7	3200 ± 29	1,5 ± 0,5
2	32 ± 1	1,9 ± 0,1	1930 ± 21	44 ± 3	1,8 ± 0,1	2944 ± 64	2,5 ± 0,2
4	38 ± 5	2,0 ± 0,2	1920 ± 20	57 ± 5	2,4 ± 0,3	2676 ± 22	2,8 ± 0,3

Na termogramach DSC zarejestrowanych podczas pierwszego ogrzewania próbek stwierdzono obniżenie temperatury, w której następuje odparowanie wody międzykrystalicznej obecnej w strukturze haloizytu. Oddziaływanie ultradźwięków spowodowało częściowe zdefektowanie struktury krystalograficznej minerału i tym samym ułatwiło odparowanie wody. Pozostałe zarejestrowane piki występują w zakresach temperatury charakterystycznych dla przemian zachodzących w zastosowanym związku modyfikującym.

W badaniach wykorzystano także technikę analizy termogravimetrycznej (TGA – termowaga typu TGA Q50 V20.8 Bulid 34, temperatura z zakresu 25–700 °C, atmosfera azotu, szybkość ogrzewania 10 deg/min), charakteryzującą odporność termiczną uzyskanych nanonapełniaczy o budowie hybrydowej (tabela 1).

Wartość temperatury odpowiadającej 5 % ubytkowi masy ($T_{5\%}$) w wypadku haloizytu modyfikowanego mocznikiem jest znacznie mniejsza niż wartość $T_{5\%}$ haloizytu natywnego. Świadczy to o obecności na powierzchni haloizytu związków organicznych, które ulegają degradacji w znacznie niższej temperaturze. Zaobserwowano też wyraźny wzrost maksymalnej temperatury degradacji (T_{maks}) haloizytu po procesie modyfikacji w porównaniu z wartością T_{maks} haloizytu natywnego.

ZASTOSOWANIE MODYFIKOWANEGO HALOIZYTU

Zakres stosowania żywic epoksydowych w charakterze spoiw strukturalnych i polimerów w zaawansowanych materiałach kompozytowych stale się rozszerza. Takie materiały powinny wykazywać dużą sztywność i wytrzymałość mechaniczną, dobre właściwości adhezyjne, a także zadowalającą odporność na pękanie i udarność. Żywice epoksydowe modyfikuje się w celu zmniejszenia ich kruchości i zwiększenia udarności.

Przyjęto założenie, że żywica epoksydowa zmodyfikowana nanonapełniaczem HM będzie wykazywała większą udarność, a jednocześnie lepszą elastyczność. Struktura hybrydowa nanonapełniacza miała ułatwić jego równomierne zdyspergowanie w żywicy epoksydowej oraz wpłynąć korzystnie na adhezję między fazami w takim nanokompozycie. Sporządzono więc nanokom-

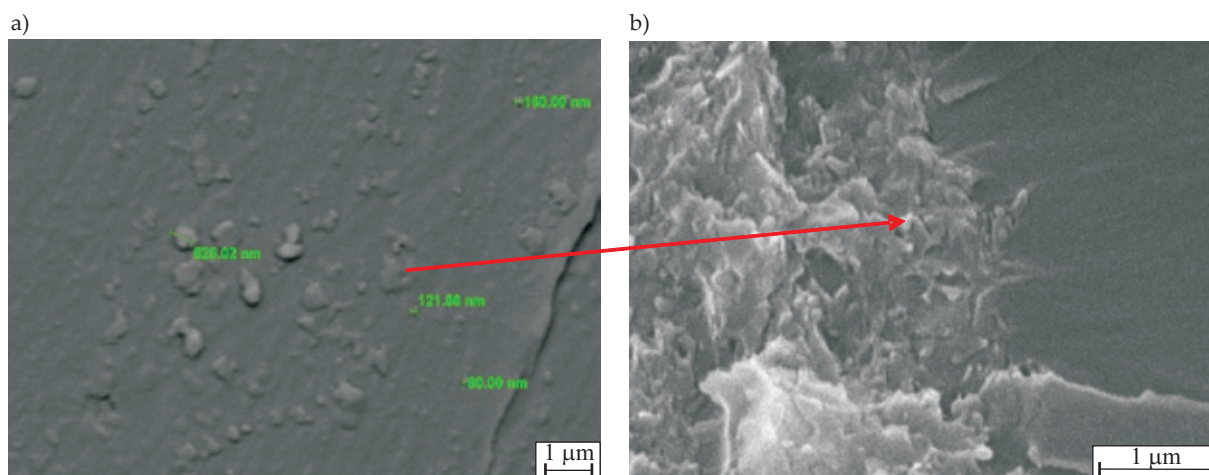
pozyty żywicy epoksydowej (Epidian 5) zawierające dodatek 2 % lub 4 % mas. haloizytu modyfikowanego mocznikiem. Składniki: Epidian 5 (EP) i modyfikowany haloizyt (HM) zmieszano w temp. 70 °C, następnie odpowietrzono i po ochłodzeniu do temperatury pokojowej zmieszano z utwardzaczem (TECZA). Proces utwardzania przebiegał dwuetapowo: I etap – 24 h w temperaturze pokojowej, II etap – 2 h w temp. 120 °C.

Oznaczono wybrane właściwości mechaniczne niemodyfikowanej i modyfikowanej żywicy epoksydowej (tabela 2). Stwierdzono, że zmodyfikowany materiał polimerowy charakteryzuje się zwiększoną wytrzymałością mechaniczną. Zaobserwowano wyraźne zwiększenie wytrzymałości na zginanie oraz naprężenia przy zerwaniu, zależnie od zawartości modyfikatora HM w nanokompozycie.

Wyniki badań potwierdziły znaczny wpływ dodatku modyfikowanego haloizytu na udarność bez karbu wg Charpy'ego żywicy epoksydowej. Stwierdzono, że udarność nanokompozytu zawierającego 2 % lub 4 % mas. HM jest niemal dwukrotnie większa niż niemodyfikowanej żywicy epoksydowej. Oznaczone wartości wytrzymałości na zginanie i rozciąganie oraz udarności świadczą o zwiększonej elastyczności żywicy epoksydowej zmodyfikowanej dodatkiem HM. Prawdopodobnie jest to wynik silnych oddziaływań żywicy epoksydowej z cząstkami nanonapełniacza, co potwierdzają badania SEM. Mikrofotografie SEM (rys. 4) przełomu nanokompozytu EP/HM obrazują strukturę heterogeniczną. Faza zdyspergowana przyjęła postać aglomeratów mocno związanych z żywicą epoksydową.

Metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (aparatury DSC Q 2000, szybkość ogrzewania i chłodzenia próbek 20 deg/min) określono wpływ dodatku modyfikowanego haloizytu o strukturze hybrydowej na temperaturę zeszklenia (T_g) żywicy epoksydowej. Wyraźny wzrost temperatury T_g modyfikowanej EP (105 °C – EP/4 % mas. HM) w porównaniu z wartością T_g żywicy niemodyfikowanej (86 °C) wskazuje na ograniczenie ruchliwości makrocząsteczek w stanie amorficznym. Prawdopodobnie jest to związane z większym stopniem usieciowania kompozytu EP/HM niż niemodyfikowanej żywicy.

Przeprowadzono też analizę termogravimetryczną (TGA) nanokompozytów EP z udziałem 2 % i 4 % mas. hybrydowego nanonapełniacza (tabela 3). Wyniki TGA



Rys. 4. Mikrofotografia SEM nanokompozytu EP/4 % mas. HM; powiększenie: a) 10 000x, b) 25 000x
 Fig. 4. SEM image of epoxy resin/4 wt % HM nanocomposite; magnification: a) 10 000x, b) 25 000x

potwierdziły korzystny wpływ dodatku HM na odporność termiczną wytworzonego materiału polimerowego, zależny od zawartości modyfikowanego haloizytu [24].

ŻYWICE FENOLOWO-FORMALDEHYDOWE I MOCZNIKOWO-FORMALDEHYDOWE NAPEŁNIONE MODYFIKOWANYM HALOIZYTEM

Żywice fenolowo-formaldehydowe (PF) to znane tworzywa kondensacyjne. Do dnia dzisiejszego mają duże znaczenie w licznych i różnorodnych aplikacjach. PF są jednymi z najtańszych tworzyw polimerowych wykazujących korzystne właściwości ognioodporne (dzięki dużej zawartości węgla – ok. 80 %). Znajdują zastosowanie m.in. jako tłoczywa fenolowe, spoiwa do laminatów i kompozytów, spoiwa i kleje do drewna i materiałów drewnopodobnych, spoiwa do materiałów ciernych i ściernych, żywice do form i rdzeni odlewniczych, materiały powłokowe.

Fenoplasty charakteryzują się całym szeregiem korzystnych właściwości użytkowych, takich jak: duża odporność termiczna, wytrzymałość mechaniczna, odporność chemiczna, odporność na płomień połączona z małą emisją i małą toksycznością dymu. Problemem jest jednak istotna zawartość w tworzywie wolnego fenolu (zazwyczaj, nawet po zabiegach technologicznych, powyżej 1 % mas.), a także emisja formaldehydu z wyrobów podczas ich przetwórstwa i użytkowania.

Żywice mocznikowo-formaldehydowe (UF), stanowiące produkt kondensacji formaldehydu z moczniakiem, są podstawą jednego z klejów do drewna najczęściej wyko-

rzystowanego przez przemysł płyt drewnopochodnych (płyt wiórowych, płyt OSB i płyt pilśniowych).

Kleje mocznikowo-formaldehydowe wykazują wiele zalet, m.in.: niski koszt wytwarzania, rozpuszczalność w wodzie, łatwość stosowania, niska temperatura sieciowania, odporność na mikroorganizmy, jak również dobre właściwości mechaniczne i termiczne. Główną ich wadą jest emisja formaldehydu z płyt drzewnych w czasie użytkowania.

Ze względu na bardzo rozwiniętą powierzchnię właściwą nanonapełniaczy warstwowych podejmowano próby ich użycia w charakterze dodatków absorbujących różnego typu związki lotne lub ciekłe (w tym formaldehyd). W praktyce skuteczność ich jest jednak ograniczona – mniejsze ilości są mało efektywne i szybko się dezaktywują, większe – powodują pogorszenie właściwości mechanicznych otrzymywanych z ich udziałem produktów polimerowych. Haloizyt modyfikowany moczniakiem, dodany do żywicy fenolowo-formaldehydowej lub mocznikowo-formaldehydowej, pełni rolę adsorbenta fizycznego oraz adsorbenta chemicznego monomerów obecnych w żywicach, uwalniających się podczas przetwórstwa i użytkowania. Właściwości adsorbująco-absorbujące haloizytu wynikają z rozwiniętej powierzchni właściwej i obecności na jego powierzchni odpowiednich grup funkcyjnych, biorących udział w reakcji z formaldehydem.

W ramach przeprowadzonych prac wytworzono standardowymi metodami żywicę fenolowo-formaldehydową oraz mocznikowo-formaldehydową, obie modyfikowane na etapie syntezy haloizytem natywnym lub

T a b e l a 3. Właściwości termiczne żywicy epoksydowej z dodatkiem modyfikowanego haloizytu
 T a b l e 3. Thermal properties of epoxy resin/halloysite nanocomposites

Zawartość HM, % mas.	DSC		TGA	
	T_{gr} , °C	$T_{50\%}$, °C	T_{maks} , °C	Pozostałość, %
0	86	367	356	6
2	100	372	365	12
4	105	385	369	17

T a b e l a 4. Ilość wolnego formaldehydu uwalniająca się z żywic UF i PF przed ich modyfikacją i po modyfikacji
T a b l e 4. The amount of free formaldehyde emission from UF and PF resins before and after modification

Symbol próbki	Zawartość wolnego formaldehydu przed utwardzeniem, %	Zawartość wolnego formaldehydu po utwardzeniu, %
UF	2,90	0,690
UF/2 % mas. H	2,20	0,176
UF/1 % mas. HM	2,32	0,167
UF/2 % mas. HM	0,97	0,078
UF/3 % mas. HM	1,36	0,144
PF	0,15	0,050
PF/2 % mas. H	0,04	0,037
PF/2 % mas. HM	0,02	<0,010

T a b e l a 5. Właściwości mechaniczne żywic PF i UF z dodatkiem modyfikowanego haloizytu
T a b l e 5. Mechanical properties of the nanocomposites of PF and UF resins with halloysite

Symbol próbki	Rozciąganie statyczne			Zginanie 3-punktowe			Udarność Charpy'ego bez karbu kJ/m ²
	Naprężenie przy zerwaniu MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Moduł Younga MPa	Wytrzymałość na zginanie MPa	Strzałka ugięcia mm	Moduł sprężystości przy zginaniu MPa	
PF	55 ± 8	1,3 ± 0,5	3570 ± 55	90 ± 10	2,4 ± 0,7	3540 ± 29	8,0 ± 1,5
PF/2 % mas. HM	59 ± 1	2,5 ± 0,1	3320 ± 28	101 ± 6	3,8 ± 0,1	3444 ± 34	9,2 ± 0,4
UF	62 ± 7	1,0 ± 0,2	3700 ± 40	98 ± 3	1,2 ± 0,3	3680 ± 42	6,0 ± 0,6
UF/2 % mas. HM	69 ± 3	2,2 ± 0,2	3530 ± 60	107 ± 6	2,4 ± 0,3	3576 ± 53	7,5 ± 0,1

haloizytem modyfikowanym mocznikiem. W otrzymanych żywicach oznaczono zawartość wolnego formaldehydu zgodnie z normą PN-EN ISO 11402 z zastosowaniem siarczanu(IV) (tabela 4).

Stwierdzono, że dodatek do żywicy fenolowo-formaldehydowej lub mocznikowo-formaldehydowej haloizytu modyfikowanego mocznikiem w istotny sposób ogranicza emisję formaldehydu z gotowego wyrobu. Prawdopodobnie jest to związane z poprawą właściwości barierowych w wyniku zmian w mikrostrukturze żywic, ale także jest to efekt reakcji wolnego formaldehydu z mocznikiem osadzonym na powierzchni cząstek haloizytu.

W tabeli 5 zestawiono właściwości mechaniczne utwardzonych niemodyfikowanych i modyfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowej i mocznikowo-formaldehydowej (żywica PF utwardzona urotropiną, żywica UF – kwasem ortofosforowym). Utwardzone żywice PF i UF zawierające 2 % mas. HM charakteryzują się większą wytrzymałością i elastycznością niż utwardzone żywice niemodyfikowane. Utwardzone żywice PF i UF z dodatkiem modyfikowanego haloizytu wykazują znacznie większą wytrzymałość na zginanie, większe naprężenie przy zerwaniu i wydłużenie względne przy zerwaniu niż utwardzona żywica bez napelnacza. Poprawie ulega również udarność Charpy'ego bez karbu.

Otrzymane żywice UF i PF mogą być stosowane w charakterze nietoksycznych nanokompozytów wiążących nowej generacji, m.in. w odlewnictwie i meblarstwie, jako składnik laminatów i wyrobów prasowanych z tłoczyw.

PODSUMOWANIE

Określono efektywność procesu modyfikacji haloizytu z zastosowaniem ultradźwięków i mocznika. Wykazano korzystny wpływ dodatku modyfikowanego haloizytu na wytrzymałość mechaniczną i udarność nanokompozytu żywicy epoksydowej, a także ograniczenie emisji wolnego formaldehydu z żywicy fenolowo-formaldehydowej oraz mocznikowo-formaldehydowej.

LITERATURA

- [1] Liu M., Guo B., Du M.: *Nanotechnology* **2007**, 18, 455 703. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/18/45/455703>
- [2] Liu M., Guo B., Zou Q.: *Nanotechnology* **2008**, 19, 205 709. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/19/20/205709>
- [3] Vahedi V., Pasbakhsh P.: *Polymer Testing* **2014**, 39, 100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymeresting.2014.07.017>
- [4] Ye Y., Chen H., Wu J., Ye L.: *Polymer* **2007**, 48, 6426. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.035>
- [5] Lecouvet B., Gutierrez J.G., Sclavons M., Bailly C.: *Polymer Degradation and Stability* **2011**, 96, 226. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.006>
- [6] Jia Z.-X., Luo Y.F., Yang S.-Y., Guo B.-C.: *Chinese Journal of Polymer Science* **2009**, 27, 857. <http://dx.doi.org/10.1142/S0256767909004588>
- [7] Garea S.A., Ghebaur A., Constantin F., Iovu H.: *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2011**, 50, 1096. <http://dx.doi.org/10.1080/03602559.2011.557818>
- [8] Frost R.L.: *Clays and Clay Minerals* **1998**, 46, 280.

- <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460307>
- [9] Yuan P., Southon P.D., Liu Z. i in.: *The Journal Physical Chemistry C* **2008**, 112, 15 742.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp805657t>
- [10] Vahedi V., Pasbakhsh P., Chai S.-P.: "Natural Mineral Nanotubes: Properties and Applications", Apple Academic Press, Ontario, Canada 2014, str. 290–312.
- [11] Lun H., Ouyang J., Yang H.: *Physics and Chemistry of Minerals* **2014**, 41, 281.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00269-013-0646-9>
- [12] Albdiry M.T., Yousif B.F.: *Materials and Design* **2014**, 57, 279. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.017>
- [13] Szpiliska K., Kudła S., Czaja K.: *Przemysł Chemiczny* **2015**, 12, 2131.
- [14] Mandalia T., Bergaya F.: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, 67, 836.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpics.2005.12.007>
- [15] *Pat. Pol.* 213 268 (2012).
- [16] *Pat. Pol.* 216 144 (2013).
- [17] *Pat. Pol.* 211 920 (2012).
- [18] *Pat. Pol.* 213 413 (2012).
- [19] *Pat. Pol.* 213 256 (2012).
- [20] *Zgł. Pat. Pol.* P-414 451 (2015).
- [21] *Zgł. Pat. Pol.* P-409 737 (2014).
- [22] *Zgł. Pat. Pol.* P-409 738 (2014).
- [23] *Zgł. Pat. Pol.* P-405 108 (2013).
- [24] Legocka I., Wierzbicka E.: *Polish Journal of Chemical Technology* **2011**, 13 (3), 46.