

Jolanta Janik*, Grzegorz Krala, Wacław Królikowski

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Poland

* Corresponding author. E-mail: Jola.Janik@ps.pl

Otrzymano (Received) 09.01.2009

NANOKOMPOZYTY Z OSNOWĄ POLIOLEFINOWĄ Część I. POLIPROPYLEN/KRZEMIAN WARSTWOWY

Przedstawione badania dotyczą wytwarzania nanokompozytów polipropylenu z udziałem proszkowego nanonapelnacza w postaci różnych krzemianów warstwowych (krajowy Organobentonit, produkty firmy Süd-Chemie Nanofil 5, 9, SE 3000) i modyfikatora PP-g-MA (kompatybilizatora Polybond X5104). Badania prowadzone były w celu optymalizacji parametrów technologicznych wytwarzania nanokompozytów i oceny właściwości mechanicznych, cieplnych i reologicznych (MFR) oraz struktury morfologicznej (TEM). W pierwszym etapie wytworzono koncentraty nanonapelnacza z kompatybilizatorem. W II etapie z użyciem koncentratu i polimeru bazowego wytworzono metodą wytłaczania nanokompozyty o składzie: PP/10% wag. kompatybilizatora/5% (2,5%) wag. nanonapelnacza przy dwu różnych obrotach ślimaków (100 i 300 obr/min). Spośród przebadanych nanonapelnaczy Nanofil 5 zapewniał najlepsze właściwości mechaniczne nanokompozytom polipropylenowym. Mimo że nie stwierdzono eksfoliacji Nanofilu 5 w matrycy PP, jego 5% dodatek do PP spowodował istotny wzrost właściwości mechanicznych nanokompozytu PP: E_t o 35%, E_f o 42%, σ_m o 14%, σ_{fm} o 17% w porównaniu do czystego PP. Właściwości takiego optymalnego nanokompozytu (PP/10% Polybond X5104/5% Nanofil 5, wytłoczony przy 300 obr/min) były następujące: $E_t = 1679$ MPa, $E_f = 2050$ MPa, $\sigma_m = 37$ MPa, $\sigma_{fm} = 59$ MPa, $\varepsilon_B = 21\%$. Materiał ten cechują zatem dobre właściwości konstrukcyjne. Charakteryzuje się on przy tym istotnym obniżeniem palności w stosunku do PP jako polimeru bazowego. Szybkość palenia PP wynosi 25,5 mm/s, omawianego nanokompozytu 19,7 mm/s, a więc jest mniejsza o 30% w porównaniu do PP.

Słowa kluczowe: nanokompozyty polimerowe, polipropylen, krzemian warstwowy, montmorillonit, kompatybilizator

NANOCOMPOSITES OF POLYOLEFINE MATRIX Part I. POLYPROPYLENE/CLAY

The significant amount of industrial and governmental research has been and today is being conducted on nanocomposites. The most popular polymers for research and development of nanocomposites are polyamides, polypropylene, polyethylene, styrenics, vinyls, polycarbonates, acrylics, polybutylene terephthalate, epoxies and polyurethanes as well as a variety of miscellaneous engineering resins. The most common filler is montmorillonite clay; these nanoclays are unique since they have a platy structure with a unit thickness of one nanometer or less and an aspect ratio in the 1000:1 range. Unusually low loading levels are required for property improvement. Expected benefits from nanocomposites include improvement in modulus, flexural strength, heat distortion temperature, barrier properties, and other benefits and, unlike typical mineral reinforced system, they are without the conventional trade-off in impact and clarity. Nanocomposites are a new class of composites with very low contents of nanoscale size fillers (around 5 wt. % - as a dispersion) and excellence properties. To improve dispersion, clay platelets are modified with an organic surfactant to give what is called "organo-modified" clay. Even with this chemical modification, it requires the assistance of optimized process conditions to achieve a complete dispersion of organo-clay platelets (exfoliation). In some cases, the polymer is only intercalated between clay platelets. Only well-exfoliated nanocomposites give the expected improvement in properties.

This review article presents the process of preparation of nanocomposites based on polypropylene (PP) with different clays - montmorillonites (Organobentonit, Nanofil 5, 9, SE 3000) and with compatibilizer PP-g-MA (polypropylene grafted with maleic anhydride - Polybond X5104) - PP/compatibilizer/clay. The nanocomposites were compounded using a two-screw, corotating extruder, having a L/D = 32 by melt mixing PP with different concentrates - "master batch" (Polybond 60 wt. % /clay 40 wt. %) at different screw speed (100 and 300 rpm). The concentration of clays in the nanocomposites PP was kept in a range 2.5 and 5 wt. % and concentration of Polybond was kept in a range 10 wt. %. The effect of extrusion variant and the mass traction of composite components on the properties obtained (static mechanical properties, thermal and reological properties - MFR and microstructure TEM) was investigated. Experimental shows that, tensile strength σ_m and flexural strength σ_{fm} , modulus of elasticity at tensile E_t and flexural E_f are the highest for nanocomposite PP/5 wt. % Nanofil 5/10 wt. % Polybond X5104 (by 300 rpm), where $E_t = 1679$ MPa, $E_f = 2050$ MPa, $\sigma_m = 37$ MPa, $\sigma_{fm} = 59$ MPa. In comparison with mechanical properties of PP it was increase by: E_t by 35%, E_f by 42%, σ_m by 14% and σ_{fm} by 17%. TEM micrograph of ultra-thin section of nanocomposite PP/5 wt. Nanofil 5/10 wt. % Polybond X5104 shows semi-exfoliated clay platelets. Addition of compatibilizing agents and clay in a concentrate to polypropylene improve mechanical and thermal properties, reduce flammability and smoke emission in comparison with PP.

Keywords: polymer nanocomposites, polypropylene, clay, montmorillonite, compatibilizer

WSTĘP

Polipropylen z różnymi nanonapełniaczami jest obiektem badań wielu ośrodków naukowych [1-6]. Jedną z przyczyn jest to, że polimer ten cechują dobre właściwości, a jego cena jest umiarkowana. Wprowadzenie do PP nanonapełniacza w postaci krzemianu warstwowego już przy nieznacznym napełnieniu matrycy (1÷5% wag.) powoduje zwiększenie modułu sprężystości - sztywności konstrukcji (warstewki nanonapełniacza powodują częściowe unieruchomienie łańcuchów polimerów), stabilności wymiarowej, zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie, przyspieszenie krystalizacji (napełniacz działa jako zarodek krystalizacji, w konsekwencji wpływa on na krystaliczną strukturę matrycy PP). Nanonapełniacz poprawia także barierowość materiału przeciw przenikaniu gazów (np. O₂, CO₂), wody, węglowodorów (benzyny), metanolu i różnych rozpuszczalników organicznych. Mała gęstość wytworzonych kompozytów zapewnia konstrukcjom oszczędności ciężarowe. Korzyści te są osiągnięte przez niski stopień napełnienia, co powoduje tylko nieznaczne zwiększenie gęstości i lepkości polimerów, które mają istotne znaczenie przetwórcze i użytkowe. Badanie dyspersji w nanokompozytach doprowadziło do określenia rodzajów struktur rozproszonych płytek nanokrzemianu w matrycy polimerowej. Te struktury można ocenić, obserwując piki w badaniach dyfrakcji promieni X, które obrazują rozstęp między warstwami krzemianów w kompozycie i stopień ich eksfoliacji [7-11]. Najlepsze właściwości fizyczne osiąga nanokompozyt o strukturze eksfoliowanej, która zwykle może być uzyskana przez dodatek odpowiedniego kompatybilizatora (modyfikatora) [5, 11, 12]. Nanokompozyty cechuje także opóźnienie palności w porównaniu do wyjściowych polimerów, co związane jest z redukcją emisji dymu. Już dodatek 4% wag. nanokrzemianu warstwowego do PP znacznie redukuje palność (do 75%). Związane jest to z faktem, że zewnętrzna warstwa podczas spalania zwęglą się i tworzy „skórkę”. Warstewka ta tworzy blokadę dla transportu masy i ciepła, zmniejszając jednocześnie dostęp tlenu do masy materiału i wydobywanie się palnych produktów pirolizy.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

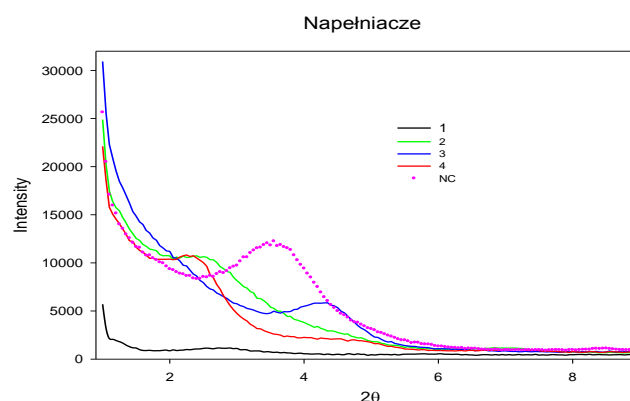
Badania nad wytworzeniem nanokompozytów z polipropylenu prowadzone były w ramach grantu (PZB-KPN 0351508/2003 pt. *Nanomateriały polimerowe*). Nanokompozyty PP uzyskano z użyciem wylączarki dwuślimakowej, współbieżnej, firmy MAPRE o L/D = 32. Kształtki nanokompozytów do badań właściwości mechanicznych wytworzono metodą wtryskiwania, stosując wtryskarkę ślimakową BOY 15S, zgodnie z normą PN-EN ISO: 294-1. Wstępne prace nad wytworzeniem nanokompozytów z poliolefin wykazały, że celowe jest zastosowanie kompatybilizatora w postaci maleinizowanych poliolefin [12, 13] oraz wstępne przy-

gotowanie koncentratu (nanonapełniacz/kompatybilizator), a następnie zmieszanie go w procesie wytłaczania z polimerem. W poniższym artykule dla badanych układów przedstawiono: właściwości wytrzymałościowe przy statycznym rozciąganiu i zginaniu, palność, właściwości reologiczne (MFR), charakterystykę rentgenograficzną; mikrografie TEM.

Do badań wykorzystano: polipropylen Malen P typ J-601 (PP) z zakładów Bassel Orlen S.A. w Płocku; rynkowe nanonapełniacze w postaci krzemianów warstwowych: Organobentonit (OB), pochodzący z Zakładu Górniczo-Metalowego „Żębiec” w Starachowicach; Nanofil 5 (NF5), Nanofil 9 (NF9), Nanofil SE 3000 (NFSE) - z firmy Süd-Chemie, Moosburg Niemcy (wg danych firmy te Nanofile przeznaczone są do poliolefin); kompatybilizator w postaci maleinizowanego polipropylenu PP-g-MA Polybond X5104 (PB) z firmy Crompton, USA - wg producenta przeznaczony do nanokompozytów PP.

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

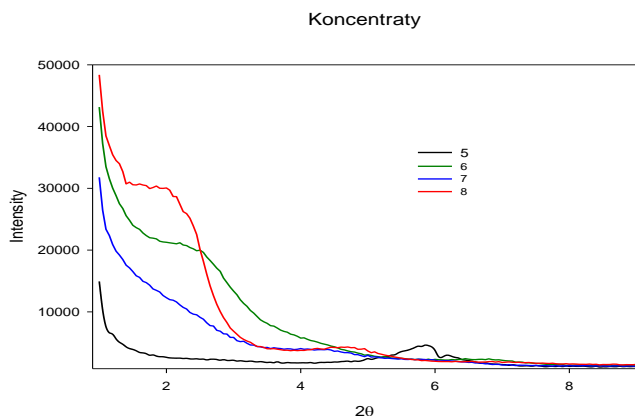
Stosowane nanonapełniacze poddane zostały badaniu rentgenowskiemu WAXS (w CBMiM PAN w Łodzi) dla oceny szerokości galerii w krzemianach (rys. 1). Organobentonit wykazał wyjątkowo niskie natężenie rozproszenia z bardzo małym pikiem w okolicy $2\theta = 2,7\div 2,8^\circ$, co może świadczyć o braku uporządkowania warstwowego i wymiarach w zakresie 1 nm i więcej. Nanofil 5 wykazał silny pik przy $2\theta = 2,5^\circ$, co może świadczyć o periodyczności struktury z powtarzalnością 3,4 nm. Nanofil 9 wykazał silny pik przy $2\theta = 4,3^\circ$, co może świadczyć o periodyczności struktury i powtarzalności przy 2,01 nm. Nanofil SE 3000 wykazał silny pik $2\theta = 4,2^\circ$, co świadczy o periodyczności struktury z powtarzalnością 3,93 nm.



Rys. 1. Dyfraktogramy rentgenowskie proszkowych nanonapełniaczy (WAXS); 1 - Organobentonit, 2 - Nanofil 5, 3 - Nanofil 9, 4 - Nanofil SE 3000, NC - Nanocor I30P dla porównania

Fig. 1. Diffraction patterns of powder of nanofilers (WAXS); 1 - Organobentonit, 2 - Nanofil 5, 3 - Nanofil 9, 4 - Nanofil SE 3000, NC - Nanocor I30P for compare

Opierając się na literaturze [1], przeprowadzono próby otrzymywania koncentratów składających się z 60% wag. kompatybilizatora Polybond X5104 i 40% nanonapełniacza (Nanofil 5, Nanofil 9, Nanofil SE 3000 oraz Organobentonit). Proces wytłaczania koncentratów przebiegał bez trudności. Koncentraty te zostały poddane badaniom rentgenowskim WAXS (w CBMiM PAN w Łodzi) w transmisji w przedziale kątów 2θ od 1 do 9° (rys. 2). Dyfraktogramy 2θ otrzymano przy kącie rozwarcia szczelin $0,05^\circ$. Z rysunku 2 wynika, że: 1) w przypadku Organobentonitu ujawnia się pik w okolicy $2\theta = 5,8^\circ$, co oznacza, że został on przesunięty w kierunku wyższych stopni i jest już bardziej widoczny, w porównaniu do samego nanonapełniacza; 2) koncentrat z Nanofilem 5 wykazuje niezmienną wartość periodiczności ($2\theta = 2,5^\circ$), powtarzalność 3,46 nm, może to oznaczać, że kompatybilizator nie wchodzi w galerię glinki Nanofilu 5, ponieważ pik rozproszeniowy pozostaje silny i wyraźny, przypuszczalnie nie ma również eksfoliacji; 3) koncentrat z Nanofilem 9 wykazuje znaczne zmniejszenie wysokości pików w okolicy $4,3^\circ$ i nieznaczne podwyższenie rozproszenia w szerszym zakresie kątów $2\theta = 1,5 \div 3^\circ$, co przypuszczalnie może oznaczać silną interkalację i znaczną eksfoliację glinki; 4) koncentrat z Nanofilem SE 3000 wykazuje silny pik rozproszeniowy w niezmięnionej pozycji w stosunku do czystego napełniacza (w ok. $4,2^\circ$). Może to świadczyć o braku interkalacji i eksfoliacji w tym przypadku.



Rys. 2. Dyfraktogramy rentgenowskie (WAXS) wybranych koncentratów: 5 - 60%PB/40%OB, 6 - 60%PB/40%NF5, 7 - 60% PB/40%NF 9, 8 - 60% PB/40% NF SE 3000

Fig. 2. Diffraction patterns of selected concentrates: 5 - 60%PB/40%OB, 6 - 60%PB/40%NF5, 7 - 60% PB/40%NF 9, 8 - 60% PB/40% NF SE 3000

NANOKOMPOZYTY PP

W ramach prezentowanych badań sporządzono nanokompozyty z polipropylenem, stosując wymienione wyżej koncentraty [6]. Wstępnie sporządzono kompozyty PP/Polybond/Organobentonit z trzema różnymi zawartościami kompatybilizatora (5, 10 i 15% wag.) i stałej ilości Organobentonitu (5% wag.) przez dodanie polipropylenu i Polybondu X5104 (w zależności od jego za-

wartości w kompozycie) do koncentratu PB/OB. Różna zawartość kompatybilizatora miała wykazać, jaka jego zawartość najlepiej wpływa na właściwości mechaniczne nanokompozytu. Po przebadaniu kompozytów stwierdzono, że nanokompozyty z udziałem 10% wag. kompatybilizatora cechowały się najlepszymi właściwościami mechanicznymi przy statycznym rozciąganiu i zginaniu. W związku z tym do kolejnych sporządzanych nanokompozytów dodawano 10% wag. kompatybilizatora i 5% wag. nanonapełniacza. Wytworzono także nanokompozyty z 2,5% wag. udziałem Organobentonitu oraz Nanofilu 5 (uzyskano z nimi układy o najlepszych właściwościach mechanicznych). Nanokompozyty PP wytworzono przy dwóch szybkościach obrotów ślimaków wylączarki 100 i 300 obr/min (tab. 1).

TABELA 1. Skład i oznaczenia wytworzonych nanokompozytów polipropylenowych

TABLE 1. Symbols and composition of the PP nanocomposites

Skład, % wag., obr/min	Symbol
PP + PB 10% + 5% OB, 100	PP/PB10%/OB5%/100
PP + PB 10% + 5% OB, 300	PP/PB10%/OB5%/300
PP + PB 10% + 5% Nanofil 5, 100	PP/PB10%/5%NF5/100
PP + PB 10% + 5% Nanofil 5, 300	PP/PB10%/5%NF5/300
PP + PB 10% + 5% Nanofil 9, 100	PP/PB10%/5%NF9/100
PP + PB 10% + 5% Nanofil 9, 300	PP/PB10%/5%NF9/300
PP + PB 10% + 5% Nanofil SE 3000, 100	PP/PB10%/5%NFSE/100
PP + PB 10% + 5% Nanofil SE 3000, 300	PP/PB10%/5%NFSE/300
PP + PB 10% + 2,5% OB, 100	PP/PB10%/OB2,5%/100
PP + PB 10% + 2,5% OB, 300	PP/PB10%/OB2,5%/300
PP + PB 10% + 2,5% Nanofil 5, 100	PP/PB10%/2,5%/NF5/100
PP + PB 10% + 2,5% Nanofil 5, 300	PP/PB10%/2,5%NF5/300

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE

Cyfrowe dane właściwości mechanicznych omawianych nanokompozytów wyznaczone na maszynie wytrzymałościowej Instron model 4206-006 przedstawia tabela 2. Badanie te obejmowały określenie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu i zginaniu (wytrzymałość na rozciąganie σ_m , moduł sprężystości przy rozciąganiu E_t , wydłużenie przy zerwaniu ϵ_B ; wytrzymałość na zginanie σ_{fm} oraz moduł sprężystości przy zginaniu E_f).

Porównując właściwości tych nanokompozytów i użytego PP J-601, można zaobserwować, że wzrost obrotów ślimaków w procesie wytłaczania (co wiąże się z większym ścinaniem oraz krótszym czasem przebywania tworzywa w ekstruderze) powoduje znaczne zwiększenie właściwości mechanicznych, z wyjątkiem wytrzymałości na zginanie. Najwyższe wartości wyznaczonych właściwości mechanicznych (oprócz wydłużenia przy zerwaniu) cechują kompozyt zawierający Nanofil 5, wytłaczany z prędkością ślimaków 300 obr/min, natomiast

najniższe wartości wyznaczonych właściwości mechanicznych (oprócz wydłużenia przy zerwaniu) cechuje kompozyt zawierający Nanofil 9, wytłaczany z prędkością ślimaków 100 obr/min. Wprowadzony Organobentonit do PP znacznie poprawia badane właściwości mechaniczne, ale w mniejszym stopniu niż Nanofil 5. Spośród kompozytów z dodatkiem 2,5% wag. nanonapełniacza (OB i NF5) korzystny wpływ na moduł sprężystości przy rozciąganiu i zginaniu oraz wytrzymałości na rozciąganie i zginanie ma Nanofil 5. Nanokompozyty te jednak wykazują mniejsze wartości parametrów mechanicznych niż analogicznego układu z udziałem 5% wag. tego nanonapełniacza. PP J601 wykazuje bardzo wysokie wydłużenie przy zerwaniu w porównaniu do innych krajowych PP [5, 11].

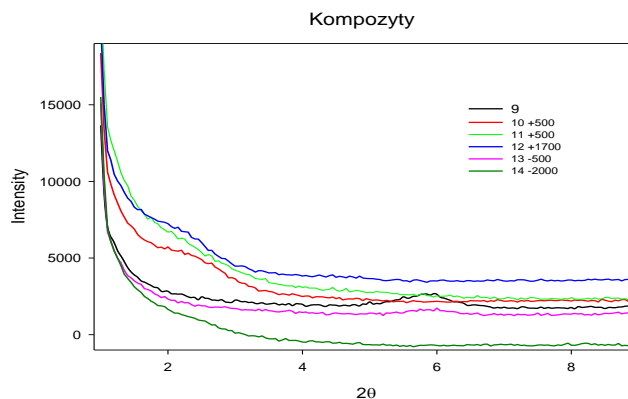
TABELA 2. Wyniki badań przy statycznym rozciąganiu i zginaniu nanokompozytów PP

TABLE 2. Static mechanical properties (tensile and flexural) of PP nanocomposites

	E_t MPa	σ_m MPa	ε_B %	E_f MPa	σ_{fm} MPa
PP J601	1244,9	32,3	341,0	1447,1	48,9
PP/PB10%/5%OB5/100	1663,3	36,5	23,7	1766,4	54,7
PP/PB10%/5%OB9/300	1652,3	36,9	24,6	1836,6	55,8
PP/PB10%/5%NF5/100	1589,6	35,4	19,1	1968,1	56,5
PP/PB10%/5%NF5/300	1679,4	36,8	21,1	2049,8	59,0
PP/PB10%/5%NF9/100	1394,7	33,4	25,2	1702,1	52,4
PP/PB10%/5%NF9/300	1458,2	34,1	24,7	1708,5	51,1
PP/PB10%/5%NFSE/100	1462,8	34,0	40,4	1761,5	52,6
PP/PB10%/5%NFSE/300	1543,8	34,3	44,1	1875,1	51,1
PP/PB10%/2,5%OB/100	1305,2	37,0	25,4	1675,6	53,3
PP/PB10%/2,5%OB/300	1474,6	35,4	22,9	1484,8	48,9
PP/PB10%/2,5%NF5/100	1398,4	37,9	20,9	1773,4	55,2
PP/PB10%/2,5%NF5/300	1556,6	38,5	21,0	1760,0	54,4

Omówione wyżej nanokompozyty zostały poddane badaniom rentgenowskim (rys. 3) metodą WAXS (w CBMiM PAN w Łodzi). Liczby przy oznaczeniach liczbowych próbek podają przesunięcie wykresu w górę o wymienioną liczbę impulsów/s. Z rysunku 3 wynika, że nanokompozyt z Organobentonitem ponownie wykazuje pik w okolicy $2\theta = 5,8^\circ$, co może świadczyć o braku wchodzenia w galerie kompatybilizatora, a także polimeru. Kompozyt z Nanofilem 5 również wykazuje charakterystyczny pik dla Nanofilu 5 w okolicy $2,2-2,5^\circ$, co może oznaczać brak interkalacji i brak eksfoliacji glinki. Brak piku $2\theta = 4,3^\circ$ Nanofilu 9 może oznaczać wyraźną eksfoliację tego nanonapełniacza w kompozycie z PP. Nanokompozyt z Nanofilem SE 3000 wykazuje w okolicy $2\theta = 2,2^\circ$ pik mniejszy, niż można się było spodziewać dla całkowicie nieeksfoliowanej glinki. Sugerować to może występowanie nieznacznej frakcji eksfoliowanej glinki. Kompozyt z 2,5% wag. zawartością Organobentonitu również wykazuje pik w okolicy

$5,8^\circ$ i prowadzi do podobnego wniosku jak w przypadku kompozytu z 5% wag. glinki. Kompozyt z 2,5% wag. Nanofilem 5 nie wykazuje piku charakterystycznego dla samej glinki, co może świadczyć o jej eksfoliacji przy obniżonej zawartości nanonapełniacza.



Rys. 3. Dyfraktogramy rentgenowskie (WAXS) wybranych nanokompozytów: 9 - PP/PBO/5%OB, 10 - PP/PB/5%NF5, 11 - PP/PB/5%NF9, 12 - PP/PB/5%NFSE 3000, 13 - PP/PB/2,5%OB, 14 - PP/PB/2,5%NF5

Fig. 3. Diffraction patterns of selected nanocomposites: 9 - PP/PBO/5%OB, 10 - PP/PB/5%NF5, 11 - PP/PB/5%NF9, 12 - PP/PB/5%NFSE 3000, 13 - PP/PB/2,5%OB, 14 - PP/PB/2,5%NF5

WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE

Ze względów technologicznych wyznaczono też masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) dla PP, kompatybilizatora, koncentratów oraz omówionych wybranych nanokompozytów (tab. 3), zgodnie z normą PN-EN ISO 1133:2002, przy obciążeniu 2,16 kg w temp. 230°C .

TABELA 3. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR wytworzonych koncentratów i nanokompozytów
TABLE 3. Melt Flow Rate of prepared concentrates and nanocomposites

	Wskaźnik płynięcia g/10 min
PP J601	8,1
Polybond X5104	6,3
60%PB/40%OB	1,9
60%PB/40%NF5	3,7
60%PB/40%NF9	3,6
60%PB/40%NFSE	1,1
PP/10%PB/5%OB/300	6,5
PP/10%PB/5%NF5/300	5,2
PP/10%PB/5%NF9/300	6,5
PP/10%PB/5%NFSE/300	5,8
PP/10%PB/2,5%OB/300	6,7
PP/10%PB/2,5%NF5/300	7,2

Duża zawartość modyfikowanego krzemianu warstwowego (5% wag.) wpłynęła w znaczący sposób na

obniżenie MFR. Można to było także zaobserwować przy wartościach momentu obrotowego procesu wytłaczania. Dodatek trzech różnych nanonapełniaczy w ilości 5% wag. (Nanofil 5, Nanofil 9 i Nanofil SE 3000) i stałej zawartości kompatybilizatora znacznie obniża ten współczynnik, w porównaniu do PP J601, chociaż nie odbija się to istotnie w procesach wytłaczania i wtrysku. Mniejsza ilość modyfikowanego krzemianu warstwowego w kompozycie nieznacznie obniża masowy wskaźniku płynięcia w stosunku do polipropylenu bez domieszki.

PALNOŚĆ

Określono również palność wytworzonych nanokompozytów metodą znormalizowaną PN-EN ISO 60695-11-10: 2002. Rysunki 4 i 5 przedstawiają proces palenia się próbki PP J601 oraz nanokompozytu. Obliczona wartość liniowej szybkości palenia się próbki (V) odwzorowuje szybkość tego procesu.



Rys. 4. Próba palności poziomej próbki PP J601

Fig. 4. Flammability test of sample PP J601



Rys. 5. Próba palności poziomej nanokompozytu PP/5% wag. Nanofil 5/10% wag. Polybond X5104

Fig. 5. Flammability test of nanocomposite PP/5 wt. % Nanofil 5/10 wt. % Polybond X5104

Próbka PP J601 (rys. 4) pali się wysokim płomieniem, a polimer tworzy spadające drobne krople. Obliczona wartość liniowej szybkości palenia się PP wynosiła $V = 25,4$ mm/s. Szybkość spalania nanokompozytu z zawartością 5% wag. Nanofilu 5 (rys. 5) wynosiła $V = 19,7$ mm/s, a z 2,5% wag. Nanofilu 5 wynosiła $V = 20,9$ mm/s i była wyraźnie mniejsza od szybkości palenia się czystego polipropylenu. W porównaniu z próbką PP w miarę wzrostu płomienia na próbce nanokompo-

zytu pojawia się zwęglenie, które ogranicza dostęp tlenu do próbki.

STRUKTURA MORFOLOGICZNA TEM NANOKOMPOZYTU

Za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego TEM zbadano (w CBMiM PAN w Łodzi) strukturę wybranego nanokompozytu o składzie PP/10%Polybond X5104/2,5% Nanofil 5 (rys. 6), który wg badań rentgenowskich wykazuje największy stopień eksfoliacji. Rysunek 6 obrazuje dobrą dyspersję nanonapełniacza w matrycy PP z widoczną częściową eksfoliacją płytek nanonapełniacza w matrycy PP.



Rys. 6. Mikrografie TEM nanokompozytu PP/10% PB X5104/2,5 Nanofil 5

Fig. 6. TEM image of nanocomposite PP/10% PB X5104/ 2,5 Nanofil 5

WNIOSKI

Wykazano, że przy zastosowaniu korotacyjnej wytarczarki dwuślimakowej o $L/D = 32$ można wytworzyć metodą dwuetapową nanokompozyty polipropylenowe o dość dobrych właściwościach mechanicznych i obniżonej palności. Na podstawie opisanych badań ustalono parametry wytwarzania tych nanokompozytów, z których można wnioskować, że istotne znaczenie mają parametry zarówno technologiczne (np. prędkość ślimaków) w procesie wytłaczania, jak i udział samego napełniacza. Szczególnie istotnemu podwyższeniu właściwości w stosunku do polimerów bazowych uległy wartości modułów sprężystości, a w mniejszej mierze właściwości wytrzymałościowe. Spośród przebadanych czterech różnych nanonapełniaczy (krajowy Organobentonit, i produkty firmy Süd-Chemie - Nanofil 5, 9, SE 3000) Nanofil 5 zapewniał najlepsze właściwości mechaniczne nanokompozytom polipropylenowym. Właściwości takiego optymalnego nanokompozytu (5% Nanofil 5, 10% Polybond X5104, wtłoczony przy 300 obr/min) były następujące: $E_t = 1679$ MPa, $E_f = 2050$ MPa, $\sigma_m = 37$ MPa, $\sigma_{fm} = 59$ MPa, $\epsilon_B = 21\%$ (tab. 2). Nanokompozyt ten cechował się znacznie podwyższonymi parametrami mechanicznymi w porównaniu do bazowego PP odpowiednio: E_t o 35%, E_f o 42%, σ_m o 14%, σ_{fm} o 17%. Charakteryzuje się on przy tym istotnym obniżeniem palności w sto-

sunku do PP jako polimeru bazowego. Szybkość palenia PP wynosi 25,5 mm/s, zaś omawianego nanokompozytu 19,7 mm/s, a więc jest mniejsza o 30% w porównaniu do PP. Według prac innego ośrodka badawczego w kraju [5], nanokompozyty PP o podobnym składzie na bazie innego krajowego polipropylenu, innego kompatybilizatora i nanonapełniacza krzemianowego cechowały się podobnymi wartościami właściwości mechanicznych. Nanokompozyty na podstawie polipropylenu mogą znaleźć istotne zastosowania konstrukcyjne. Uzyskanie pełnej eksfoliacji warstwowych nanonapełniaczy krzemianowych w kompozycjach z polimerami jest problemem skomplikowanym i trudnym. Dotychczas w zasadzie nie udało się uzyskać nanokompozytów o pełnej eksfoliacji nanoglinek. Według ekspertów z przemysłu z krajów rozwiniętych, do osiągnięcia takich cech, jak ognioodporność i znacząca poprawa ich właściwości mechanicznych całkowita eksfoliacja nie jest konieczna [7], ten pogląd potwierdzają przedstawione tu właściwości nanokompozytów polipropylenowych z udziałem Nanofilu 5, cechujące się dobrymi właściwościami, mimo że nie stwierdziliśmy u nich znaczącej eksfoliacji nanonapełniacza, natomiast nanokompozyt z udziałem Nanofilu 9, dla którego stwierdzono na podstawie rentgenogramu eksfoliację, nie wykazywał najwyższych wartości właściwości mechanicznych. Według cytowanych wyżej po-

głądów, całkowita eksfoliacja i równoległe ustawienie nanopłytek jest szczególnie potrzebne dla maksymalnego efektu barierowego folii z nanocząstkami, oczekuje się wówczas 5-6-krotnej poprawy barierowości folii.

LITERATURA

- [1] Utracki L.A., Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, Rapra Technology Limited 2004.
- [2] Cho J.W., Logsdon J. i in., Polymeric Nanocomposites: A Review; Taylor & Francis 2004, 43, 2.
- [3] Gołębiewski J., Przemysł Chemiczny 2004, 83, 1.
- [4] Wu C.L., Zhang M.Q. i in., Plastics Rubber and Composites 2004, 33, 71.
- [5] Gołębiewski J., Różański A., Gałęski A., Polimery 2006, 51, 374.
- [6] Langiewicz E., Instytut Polimerów Politechniki Szczecińskiej, praca magisterska 2005.
- [7] NN: Plastics Review 2006, 57, 50.
- [8] Patent Europejski PL/EP 1560879.
- [9] Kacperski M., Polimery 2003, 48, 85.
- [10] Królikowski W., Rosłaniec Z., Kompozyty (Composites) 2004, 4, 3.
- [11] Pawlak A., Morawiec J., Piotrowska E., Gałęski A., Polimery 2004, 49, 240.
- [12] Janik J., Kompozyty (Composites) 2004, 10, 27.
- [13] Krala G., Janik J., Królikowski W., Langiewicz E., Mat. Konf. Pomorania-Plast 2007, 2-4 czerwca 2007, 55.