

Jolanta Janik*, Grzegorz Krala, Waclaw 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) 22.01.2009

NANOKOMPOZYTY Z OSNOWĄ POLIOLEFINOWĄ Część II. MIESZANINY LDPE/PP/KRZEMIAN WARSTWOWY

Przedstawiona praca dotyczy badań nad nanokompozytami z osnową poliolefinową polietylen/polipropylen z dodatkiem proszkowego nanonapełniacza w postaci krzemianu warstwowego. Celem pracy było otrzymanie nowych materiałów polimerowych w postaci mieszanin LDPE/PP w aspekcie zagospodarowania odpadów z tych tworzyw metodą recyklingu materiałowego bez konieczności ich sortowania. Sporządzono mieszaniny LDPE/PP w trzech różnych stosunkach wagowych PE do PP: 85%PE/15%PP; 50%PE/50%PP; 15%PE/85%PP, z których następnie wytworzono nanokompozyty przez dodanie do nich koncentratu nanonapełniacza (Organobentonit, Nanofil 5)/kompatybilizator (Polybond X5104 - PB) tak, aby uzyskać układy z 5% wag. nanonapełniacza i 10% wag. kompatybilizatora. Dla porównania sporządzono również mieszaniny PE/PP z udziałem samego kompatybilizatora (10% wag.) i mieszaniny PE/PP z udziałem samego nanonapełniacza (5% wag.). Otrzymane układy polimerowe badano pod kątem właściwości mechanicznych, termicznych (DSC, DMTA) oraz struktury morfologicznej mieszanin i nanokompozytów (TEM, SEM). Po przeanalizowaniu wyników stwierdzono, że nie można dopatrywać się kompatybilizującego działania wprowadzonych nanocząstek: zarówno Organobentonitu, jak i Nanofilu 5. Wprowadzenie do mieszanin 10% kompatybilizatora widocznie poprawia wszystkie mierzone parametry mechaniczne, niezależnie od udziału PP, nie wpływa natomiast na zmianę temperatur zeszczenia i topnienia bazowych polimerów w mieszaninie. Fotografie SEM układów LDPE/PP/PBX5104 i LDPE/PP/nanonapełniacz obrazują typowe struktury dwufazowe, co nie potwierdza kompatybilizującego działania tych dodatków na układy LDPE/PP. Wprowadzenie do mieszanin koncentratu nanonapełniacza/kompatybilizator wpływa znacząco (szczególnie w przypadku Nanofilu 5) na podwyższenie parametrów wytrzymałościowych (przewyższających parametry mieszanin z udziałem zarówno samego nanonapełniacza, jak i samego kompatybilizatora), mimo że wg mikrografii TEM nie stwierdzono pełnej eksfoliacji płytek nanokrzemianu w osnowie LDPE/PP.

Słowa kluczowe: nanokompozyty polimerowe, mieszaniny, poliolefiny, polipropylen, polietylen, krzemian warstwowy, montmorillonit, kompatybilizator

NANOCOMPOSITES OF POLYOLEFINE MATRIX Part II. LDPE/PP BLENDS/CLAY

Introduced work refers research over nanocomposites with the polyolefine matrix polyethylene/polypropylene with of powder nanofiller, clays-montmorillonites. Polyolefine (the main of polyethylene LDPE, HDPE and polypropylene PP) are dominating in postconsumer wastes. The aspect of this research is recycling of PP and PE wastes without segregation necessity. Polymer blends produced from those unseparated polymer wastes seem to be one of the ways to receive utilisable products. Three different mixtures of LDPE/PP blends are prepared (% wt.): 85%LDPE/15%PP; 50%LDPE/50%PP and 15%LDPE/85%PP. Using this blends the nanocomposites by adding to them the concentrates - "master batch" was produced. To the blends the concentrates of nanofiller (Organobentonit, Nanofil 5)/compatibilizer (Polybond X5104 - PB) was added. The content of nanofiller and compatibilizer in nanocomposites was properly 5 and 10% weights. For the comparison one prepared also LDPE/PP blends with the participation alone of compatibilizer (10wt. %) and LDPE/PP blends with the participation alone nanofiller (5wt. %). Blends of LDPE/PP and nanocomposites were compounded by melt mixing using the corotating, twin-screw Mapre's extruder having an $L = 32D$, by screw speed 300 rpm. Normalized samples for evaluation of the mechanical properties by using BOY's type 15S screw injection moulding machine were moulded. Present paper shows results of mechanical properties - tensile strength (σ_m) and flexural strength (σ_{fm}), elasticity modulus (E_t) and flexural modulus (E_f), elongation at break (ϵ_B), thermal properties (DSC, DMTA) and the morphological structure of blends and of nanocomposites (TEM, SEM). The SEM of rupture surfaces of the samples stretched at the liquid nitrogen (brittle fracture) were taken. Polyolefine blends (LDPE/PP) are thermodynamically immiscible, DSC and DMTA of them demonstrated measurement of two glass transition temperatures (T_g) respectively for: LDPE and PP independently of the composition. One ascertained that one could not discern compatibilizing of the activity-introduced nanofillers: Organobentonit as and Nanofil 5. The introduction to blend 10 wt. % compatibilizer apparently improves all measured mechanical parameters, aside from the participation PP, does not influence instead on the change of glass temperatures and melt of base polymers in the blend. The morphological analysis (SEM) showed that mixtures of LDPE/PP/PBX5104 and LDPE/PP/nanofiller are immiscible (obtained structures are heterogeneous). The addition to blends of the concentrate nanofiller/compatibilizer influences significantly the increasing of mechanical parameters. TEM image did not show full exfoliation of plate's clay in the matrix LDPE/PP.

Keywords: nanocomposites, blends, polyolefine, polypropylene, polyethylene, clay, montmorillonite, compatibilizer

WSTĘP

Intensywny rozwój mieszanin polimerowych wynika z możliwości uzyskania jakościowo nowych materiałów poprzez mieszanie istniejących polimerów wielkotonazowych i jest związany z wieloma możliwościami modyfikacji fizycznej i chemicznej. Kierunki badawcze i zastosowań mieszanin koncentrują się na obszarach, w których można uzyskać materiały o potencjalnie najlepszych właściwościach. Tworzenie mieszanin i stopów z już istniejących polimerów jest także znacznie szybsze niż opracowanie i wytwarzanie nowych polimerów. W ostatnim okresie ważnym czynnikiem prac nad mieszaninami polimerowymi stało się także zagadnienie odzysku polimerów odpadowych bez konieczności ich kłopotliwego rozsortowywania. Problem ten dotyczy przede wszystkim polimerów dominujących w odpadach pokonsumpcyjnych. Odzysk tych odpadów przez wytworzenie mieszanin z recyklatów jest istotnym zagadnieniem zarówno z punktu widzenia ochrony środowiska, jak i ekonomii. Ponieważ większość par polimerów jest niemieszalna lub tylko częściowo mieszalna, oddziaływania na granicy składników (warunkujące w decydującym stopniu o właściwościach mieszanin) mogą być modyfikowane na drodze fizycznej i chemicznej. Wiąże się to z kompatybilizacją polimerów w mieszaninie i stabilizacją morfologii. W niektórych przypadkach można to uzyskać poprzez reaktywne mieszanie polimerów, np. przez wprowadzenie w czasie procesu do wytłaczarki specjalnych reagentów lub katalizatorów. Innym sposobem kompatybilizacji jest wprowadzenie do mieszaniny podczas mieszania polimerów w stanie plastycznym modyfikatora (kompatybilizatora) [1-6].

Nanokompozyty polimerowe znajdują coraz szersze zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, głównie w przemyśle motoryzacyjnym oraz opakowaniowym, w którym zastępują trudne w recyklingu materiały wielowarstwowe, lotniczym oraz elektrotechnicznym. Zastosowania te są skutkiem następujących właściwości: małej gęstości, wysokich właściwości mechanicznych, cieplnych oraz barierowych. Spośród tak wielu zastosowań największe zapotrzebowanie na te materiały jest w przemyśle opakowaniowym. Metoda mieszania uplastycznionego tworzywa polimerowego z odpowiednio wcześniej przygotowanym nanonapełniaczem, w postaci montmorylonitu, umożliwia otrzymanie nanokompozytów na podstawie polimerów polarnych i niepolarnych. Obecnie metoda ta ma coraz większe znaczenie praktyczne, gdyż pozwala na uzyskanie nanokompozytu nawet w niewielkiej ilości z zastosowaniem wytłaczarek dwuślimakowych współbieżnych. Uzyskanie jednorodnej, eksfoliowanej struktury, zwłaszcza w odniesieniu do polimerów niepolarnych (np. PP i PE), jest bardzo trudne ze względu na hydrofilowość montmorylonitu oraz bardzo małą odległość między płytkami tego nanonapełniacza warstwowego. W celu uzyskania poprawy mieszalności pomiędzy montmorylonitem a polimerem, oprócz

modyfikowania MMT, niezbędne jest stosowanie dodatkowego, wielkocząsteczkowego składnika z wbudowanymi grupami polarnymi. Dodatek ten w tym układzie pełni funkcję kompatybilizatora, polegającą na ułatwieniu zdyspergowania cząstek nanonapełniacza w osnowie polimeru oraz spowodowaniu tworzenia się wiązań chemicznych między płytkami modyfikowanego montmorylonitu a grupami funkcyjnymi kompatybilizatora. W wyniku tej reakcji powstają silne wiązania wodorowe, które nie tylko wzmacniają oddziaływania międzyfazowe, ale także powodują wprowadzenie łańcuchów polimerycznego kompatybilizatora i napełnianego polimeru w przestrzenie między płytkami montmorylonitu (tzw. galerie). Najczęściej w roli kompatybilizatora stosuje się polimery funkcjonalizowane na drodze szczyplenia nienasyconych monomerów funkcyjnych (bezwodnik maleinowy czy kwas akrylowy) [7-13].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W ramach przedstawionych badań sporządzono mieszaniny LDPE/PP w trzech różnych stosunkach wagowych PE do PP: 85%PE/15%PP; 50%PE/50%PP; 15%PE/85%PP. Z tych mieszanin wytworzono nanokompozyty przez dodanie do nich koncentratu (40% wag. nanonapełniacza - Organobentonitu i Nanofilu 5 i 60% wag. kompatybilizatora Polybond X5104) tak, aby uzyskać układy z 5% wag. nanonapełniacza i 10% wag. kompatybilizatora. Dla porównania sporządzono również mieszaniny PE/PP z udziałem samego kompatybilizatora (10% wag.) i mieszaniny PE/PP z udziałem samego nanonapełniacza (5% wag.). Wszystkie badane układy polimerowe, przedstawione w tabeli 1, uzyskano przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej, współbieżnej ośmio-segmentowej, firmy MAPRE o L/D = 32. Kształtki nanokompozytów do badań właściwości mechanicznych wytworzono metodą wtryskiwania, stosując wtryskarke ślimakową BOY 15S, zgodnie z normą PN-EN ISO: 294-1. W poniższym artykule przedstawiono: właściwości wytrzymałościowe przy statycznym rozciąganiu i zginaniu, właściwości termiczne i reologiczne (DSC, DMTA), strukturę (mikrografie TEM, SEM). Badania nad wytworzeniem nanokompozytów z poliolefinową osnową LDPE/PP prowadzone były w ramach grantu (PZB-KPN 0351508/2003 pt. „Nanomateriały polimerowe”) [14, 15].

Do badań wykorzystano: polietylen o małej gęstości Malen E typ FABS 23-D022 (LDPE) i 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 „Zębiec” w Starachowicach; Nanofil 5 (NF) - z firmy Süd-Chemie, Moosburg Niemcy; kompatybilizator w postaci malenizowanego polipropylenu PP-g-MA Polybond X5104 (PB) z firmy Crompton, USA.

TABELA 1. Skład mieszanin i nanokompozytów LDPE/PP (podany w % wag.)

TABLE 1. Symbols and composition of LDPE/PP blends and nanocomposites (wt. %)

PE	PP	PB	OB	NF5	Symbole
100	-	-	-	-	PE
85	15	-	-	-	PE85%/PP15%
85	15	10	-	-	PE85%/PP15%/PB10%
85	15	-	5	-	PE85%/PP15%/OB5%
85	15	-	-	5	PE85%/PP15%/NF5%
85	15	10	5	-	PE85%/PP15%/PB10%/OB5%
85	15	10	-	5	PE85%/PP15%/PB10%/NF5%
50	50	-	-	-	PE50%/PP50%
50	50	10	-	-	PE50%/PP50%/PB10%
50	50	-	5	-	PE50%/PP50%/OB5%
50	50	-	-	5	PE50%/PP50%/NF5%
50	50	10	5	-	PE50%/PP50%/PB10%/OB5%
50	50	10	-	5	PE50%/PP50%/PB10%/NF5%
15	85	-	-	-	PE15%/PP85%
15	85	10	-	-	PE15%/PP85%/PB10%
15	85	-	5	-	PE15%/PP85%/OB5%
15	85	-	-	5	PE15%/PP85%/NF5%
15	85	10	5	-	PE15%/PP85%/PB10%/OB5%
15	85	10	-	5	PE15%/PP85%/PB10%/NF5%
-	100	-	-	-	PP

BADANIA MECHANICZNE

Wyniki badań właściwości mechanicznych mieszanin i nanokompozytów LDPE/PP: moduł sprężystości (E_t), wytrzymałość (σ_m) i wydłużenie (ε_B) - przy statycznym rozciąganiu oraz moduł sprężystości (E_f), wytrzymałość (σ_{fm}) - przy statycznym zginaniu przedstawia tabela 2.

Z danych zamieszczonych w tabeli 2 wynika, że w mieszaninach z nadmiarem PE (85%) najwyższe właściwości wytrzymałościowe cechowały nanokompozyty o składzie PE 85%/PP15%/PB10%/NF5%. Moduł sprężystości E_t był dwukrotnie wyższy w porównaniu do PE, wytrzymałość na rozciąganie wzrosła około 25%, wzrosło też wydłużenie przy zerwaniu ze 105 do 230%. W mieszaninach równowagowych najlepszymi właściwościami cechowała się mieszanina z dodatkiem 10% Polybundu i 5% Nanofil 5. Jej moduł E_t w stosunku do modułu PE był trzykrotnie wyższy, wytrzymałość dwukrotnie, lecz wydłużenie przy zerwaniu ponad 2-krotnie mniejsze. Porównując tę właściwość do charakterystyki PP, moduł tego nanokompozytu (953 MPa) jest znacznie niższy od PP (1245 MPa), wytrzymałość zmalała z 32,3 MPa (dla PP) do 25,2 MPa dla nanokompozytu, wydłużenie przy zerwaniu obniżyło się z 320% (PP)

do 53% (nanokompozytu). Zasadniczy wpływ na właściwości przedstawionych układów wywiera zawartość PE. W mieszaninach z nadmiarem PP - 85% najwyższe właściwości mechaniczne cechował układ zawierający 10% Polybundu i 5% Nanofil 5. Moduł sprężystości przy rozciąganiu w porównaniu do modułu sprężystości wzrósł z 1245 MPa (dla PP) do 1525 MPa (nanokompozytu), wytrzymałość na rozciąganie wzrosła nieznacznie. Najwyższy moduł przy zginaniu wystąpił w układach PE85%/PP15% z 10% wag. udziałem Polybundu X5104 oraz w układach kompatybilizowanych i napełnianych 5% wag. Nanofilu 5. Pozostałe układy miały mniejszą wartość modułu przy zginaniu. Dodatek do układu i/lub kompatybilizatora i nanonapełniaczy nieznacznie wpłynął na poprawę wytrzymałości na zginanie. Najbardziej wytrzymały okazał się układ z dodatkiem 10% wag. Polybundu X5104 i 5% wag. Nanofilu 5. Układy z PB i/lub OB wykazywały podobne właściwości mechaniczne. Wartości zarówno modułu przy zginaniu, jak i wytrzymałości na zginanie są porównywalne dla wszystkich układów PE50%/PP50% i/lub z dodatkami. Najwyższe wartości obu właściwości charakteryzowały układy: PE50%/PP50%/PB10% oraz PE50%/PP50%/PB10%/NF5%, przy czym układ z NF wykazuje wartości wyższe.

TABELA 2. Wyniki badań mechanicznych przy statycznym rozciąganiu i zginaniu mieszanin i nanokompozytów LDPE/PP

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

Symbole	E_t MPa	σ_m MPa	ε_B %	E_f MPa	σ_{fm} MPa
PE 100%	253,3	11,2	105,9	228,4	8,6
PE85%/PP15%	391,3	13,1	191,3	372,9	13,0
PE85%/PP15%/PB10%	485,0	15,9	294,2	542,2	18,0
PE85%/PP15%/OB5%	384,1	12,7	94,6	381,5	15,4
PE85%/PP15%/NF5%	407,5	12,9	133,6	418,7	13,9
PE85%/PP15%/PB10%/OB5%	453,8	14,6	106,5	435,4	17,8
PE85%/PP15%/PB10%/NF5%	524,7	15,4	230,6	633,7	19,6
PE50%/PP50%	826,6	23,2	85,7	766,0	27,2
PE50%/PP50%/PB 10%	876,2	24,2	73,6	865,3	30,3
PE50%/PP50%/OB5%	814,2	21,9	61,3	732,7	26,5
PE50%/PP50%/NF5%	882,3	22,6	32,8	803,0	28,5
PE50%/PP50%/PB10%/OB5%	910,4	23,8	41,8	851,0	29,2
PE50%/PP50%/PB10%/NF5%	953,3	23,9	52,7	883,7	32,4
PE15%/PP85%	1099	29,6	94,6	1099	37,3
PE15%/PP85%/PB10%	1282	31,9	108,4	1286	42,4
PE15%/PP85%/OB5%	1284	30,2	20,0	1178	39,0
PE15%/PP85%/NF5%	1413	31,9	17,2	1367	43,9
PE15%/PP85%/PB10%/OB5%	1378	31,7	17,9	1289	43,1
PE15%/PP85%/PB10%/NF5%	1525	33,3	14,9	1479	47,8
PP 100%	1244,9	32,32	340,9	1447	48,2

BADANIA DSC

Z termogramów zbiorczych DSC badanych mieszanin i kompozytów LDPE/PP wyznaczono dwie temperatury topnienia (i ciepło topnienia) krystalitów - odpowiednio dla LDPE i PP (tab. 3), co wskazuje na heterofazowy (niemieszalny) charakter tych układów. Wprowadzenie zarówno kompatybilizatora, jak i nanonapełniaczy nie powoduje przesunięcia tych temperatur i nie powoduje zmiany ciepła topnienia krystalitów. Może to świadczyć o tym, że zawartość fazy krystalicznej poszczególnych składników w obrębie jednego składu mieszaniny LDPE/PP prawdopodobnie jest zbliżona.

TABELA 3. Właściwości termiczne mieszanin i nanokompozytów poliolefinowych badane metodą DSC
TABLE 3. Thermal properties of LDPE/PP blends and nanocomposites, DSC

Mieszanki i nanokompozyty	Temperatura topnienia, °C		Ciepło topnienia J/g	
	LDPE	PP	LDPE	PP
PE	113,4	–	102,9	–
PE85%/PP15%	113,2	164,9	83,6	17,6
PE85%/PP15%/PB10%	113,1	164,6	82,9	18,7
PE85%/PP15%/PB10%/OB5%	111,9	163,7	79,5	19,8
PE85%/PP15%/PB10%/NF5%	112,5	163,9	80,7	18,1
PE50%/PP50%	111,4	165,4	50,3	46,1
PE50%/PP50%/PB10%	111,7	165,3	46,8	49,3
PE50%/PP50%/PB10%/OB5%	111,6	165,4	47,9	45,5
PE50%/PP50%/PB10%/NF5%	111,6	165,7	48,1	43,7
PE15%/PP85%	111,3	166,3	17,0	70,3
PE15%/PP85%/PB10%	111,1	165,9	12,3	76,8
PE15%/PP85%/PB10%/OB5%	110,9	166,4	12,4	73,3
PE15%/PP85%/PB10%/NF5%	110,7	166,1	10,2	73,9
PP	–	165,8	–	92,4

BADANIA DMTA

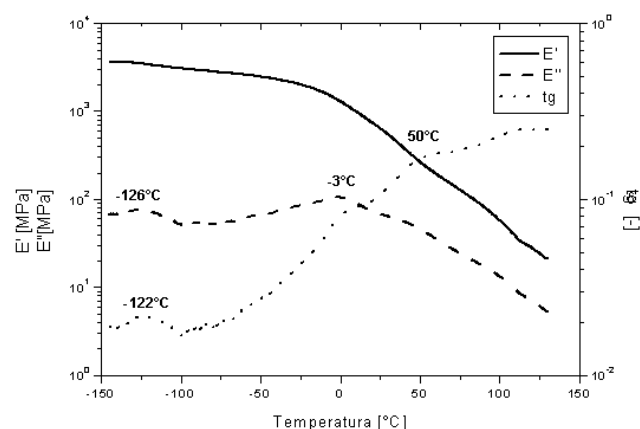
W tabeli 4 zamieszczono temperatury zeszklenia T_g LDPE i PP, odczytane z przebiegu zależności E'' - modułu stratności mechanicznej w funkcji temperatury dla mieszanin i nanokompozytów LDPE/PP z Polybondem i Nanofilem 5. Przykładowy termogram zależności E' , E'' , $tg\delta$ w funkcji temperatury, wybranej mieszaniny 50%LDPE/50%PP, przedstawiono na rysunku 1.

Na termogramie $E'' = f(T)$ mieszaniny 50%LDPE/50PP% (rys. 1) widoczne są wyraźnie dwie temperatury zeszklenia T_g , odpowiednio dla LDPE w temperaturze ok. -126°C i T_g dla PP w temperaturze ok. -3°C (tab. 4). Podobnie, wyraźne dwa przejścia szkliste widoczne są także w przypadku pozostałych badanych mieszanin i nanokompozytów (z wyjątkiem układów z 15% udziałem LDPE - trudności odczytu), co jest charakterystyczne dla układów heterofazowych (niemieszalnych). Można zauważyć, że w obrębie mieszanin binarnych LDPE/PP

następuje przesunięcie T_g PP w kierunku wyższych temperatur (zbliżonych do T_g matrycy) wraz ze wzrostem udziału PP w układzie. Dodatek natomiast do mieszanin Polybondu i koncentratu (z nanonapełniaczem) wpływa na podwyższenie T_g PP w układach o udziale PP 15 i 50% wag., a na obniżenie przy 85% wag. PP. Przy czym ten pierwszy dodatek wpływa na zmiany w porównaniu do binarnych układów, a drugi w porównaniu do kompatybilizowanych układów. Próba wyjaśnienia przyczyn zmian wartości T_g polimerów wchodzących w skład nanokompozytów w zależności od ich składu wymaga przeprowadzenia analizy termicznej DMTA w szerszym zakresie, obejmującym analizę poszczególnych składników w korelacji z analizą DSC. Prace te są przedmiotem dalszych badań nad tego typu układami.

TABELA 4. Temperatura zeszklenia mieszanin i nanokompozytów poliolefinowych badane metodą DMTA
TABLE 4. Glass temperature of LDPE/PP blends and nanocomposites, DMTA

Mieszanki i nanokompozyty	Temperatura zeszklenia, °C	
	LDPE	PP
PE85%/PP15%	-127,5	-18
PE85%/PP15%/PB10%	-125,5	-14
PE85%/PP15%/PB10%/NF5%	-117	-10
PE50%/PP50%	-126	-3
PE50%/PP50%/PB10%	-127	-0,5
PE50%/PP50%/PB10%/NF5%	-125	-6
PE15%/PP85%	brak odczytu	3,5
PE15%/PP85%/PB10%	brak odczytu	2
PE15%/PP85%/PB10%/NF5%	brak odczytu	-2,5



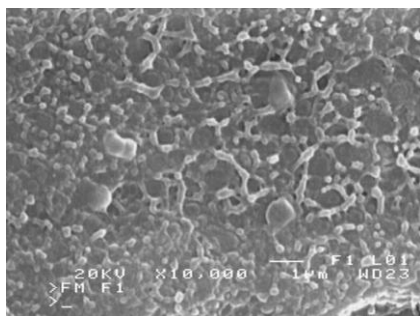
Rys. 1. Termogram DMTA mieszaniny PE50%/PP50%

Fig. 1. DMTA thermogram of PE50%/PP50% blend

STRUKTURA MORFOLOGICZNA TEM I SEM NANOKOMPOZYTÓW

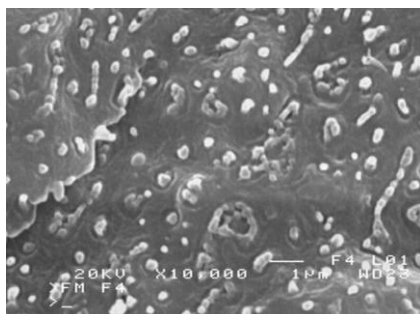
Na rysunkach 2-10 zamieszczono obrazy SEM (powiększenie 10000x) kruchych przełamów struktur omówionych kompozycji: trzy mieszaniny LDPE/PP z udziałem PE 85, 50 i 15% wag. (rys. rys. 2-4) oraz

mieszaniny te z dodatkiem 10% wag. kompatybilizatora PB X5104 i 5% wag. Nanofilu 5 - nanokompozyty (rys. rys. 5-7), a także mieszaniny z dodatkiem tylko 5% wag. Nanofilu 5 (rys. rys. 8-10).



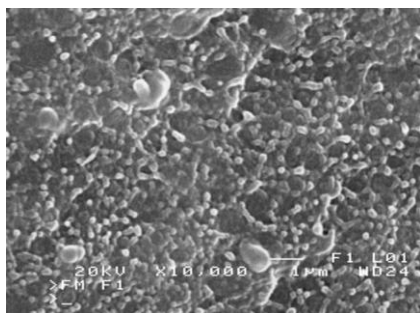
Rys. 2. SEM układu PE85%/PP15%

Fig. 2. SEM of PE85%/PP15% blend



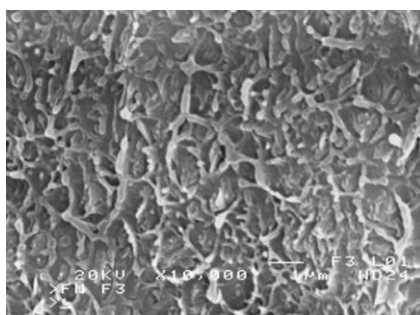
Rys. 3. SEM układu PE50%/PP50%

Fig. 3. SEM of PE50%/PP50% blend



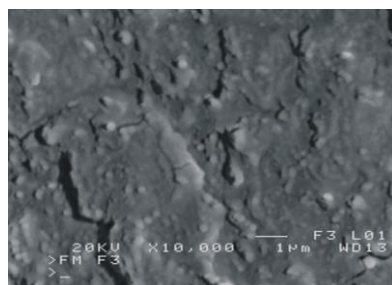
Rys. 4. SEM układu PE15%/PP85%

Fig. 4. SEM of PE15%/PP85% blend



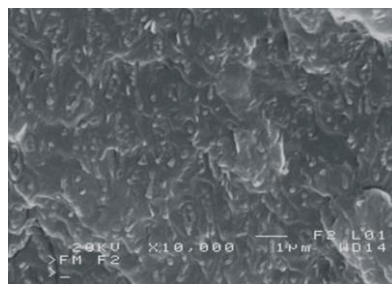
Rys. 5. SEM PE85%/PP15%/PB10%/NF5%

Fig. 5. SEM PE85%/PP15%/PB10%/NF5%



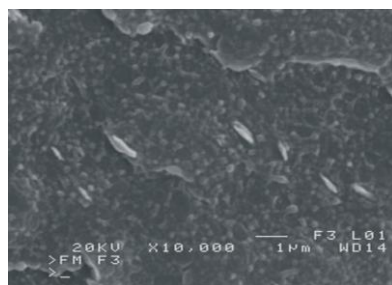
Rys. 6. SEM PE50%/PP50%/PB10%/NF5%

Fig. 6. SEM PE50%/PP50%/PB10%/NF5%



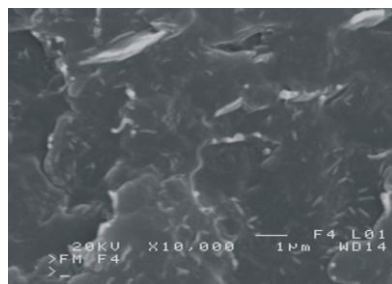
Rys. 7. SEM PE15%/PP85%/PB10%/NF5%

Fig. 7. SEM PE15%/PP85%/PB10%/NF5%



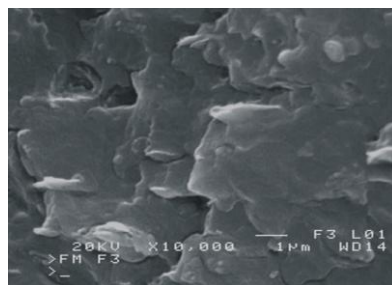
Rys. 8. SEM PE85%/PP15%/NF5%

Fig. 8. SEM PE85%/PP15%/NF5%



Rys. 9. SEM PE50%/PP50%/NF5%

Fig. 9. SEM PE50%/PP50%/NF5%

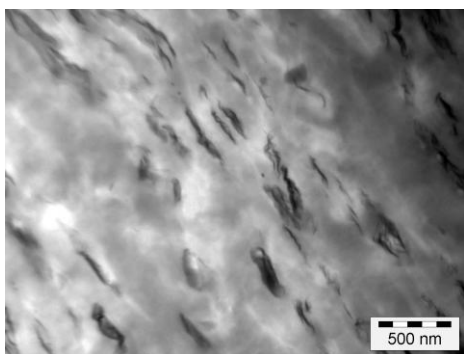


Rys. 10. SEM PE15%/PP85%/NF5%

Fig. 10. SEM PE15%/PP85%/NF5%

Wszystkie systemy wykazują wyraźny układ dwufazowy. Jednak obrazy tych struktur różnią się i zależą od składu badanych kompozycji. W przypadku wyraźnej dominacji jednego polimeru rozproszona faza drugiego rozłożona jest w postaci tak jak gdyby „koronki”. Natomiast, gdy układ dwu składników w mieszaninie jest zbliżony (1:1), widoczne jest dość regularne rozproszenie jednej fazy w postaci kulistych wtrąceń. Dodatek kompatybilizatora w postaci Polybundu X5104 nie zmienia istotnie charakteru morfologii tych kompozycji. W kompozytach, w których był wprowadzony nanonapełniacz „proszkowy”, szczególnie wyraźne są jego agregaty w postaci jasnych kresiek. Przedstawione obrazy SEM nie pozwalają dopatrywać się kompatybilizacji międzyfazowej ani przez wprowadzenie Polybundu ani Nanofilu.

Strukturę TEM wybranego nanokompozytu 85%PE/15%PP/10%PB/5%NF5 zamieszczono na rysunku 11. Rysunek ten obrazuje agregaty nanonapełniacza częściowo eksfoliowanego w matrycy PE/PP.



Rys. 11. Mikrofotografia TEM nanokompozytu PE85%/PP15%/PB10%/NF5%

Fig. 11. TEM image of nanocomposite PE85%/PP15%/PB10%/NF5%

WNIOSKI

Mieszanki LDPE/PP tak w przypadku istotnego nadmiaru jednego z tych składników, jak i przy wagowej ich równowadze wykazywały strukturę heterofazową, która widoczna jest zarówno przy dodatku kompatybilizatora (Polybundu), jak też nanocząstek. Morfologia tych struktur różni się w zależności od składu matrycy (osnowy). Nie można dopatrywać się kompatybilizującego działania wprowadzonych nanocząstek, tj. Organobentonitu i Nanofilu 5. Wprowadzenie do mieszanin 10% kompatybilizatora widocznie poprawia wszystkie mierzone parametry mechaniczne, niezależnie od udziału PP, nie wpływa natomiast na zmianę temperatur zeszklenia i topnienia bazowych polimerów. Dodatek do mieszanin koncentratu nanonapełniacz/kompatybilizator wpływa znacząco na podwyższenie parametrów wytrzymałościowych, mimo że wg mikrografii TEM nie stwierdzono pełnej eksfoliacji płytek nanokrzemianu w osnowie LDPE/PP.

Wartości parametrów właściwości mechanicznych najlepszych nanokompozytów LDPE/PP (z udziałem Nanofilu 5 i Polybundu X5104) są pośrednie między wartościami tych właściwości odpowiednio od poziomu LDPE do PP, a czasami go przewyższa (tab. 5).

TABELA 5. Zestawienie wartości najlepszych nanokompozytów LDPE/PP i LDPE i PP

TABLE 5. The best of mechanical properties of LDPE/PP blends and LDPE, PP

Układ, % wag.	E_t MPa	σ_m MPa	ε_B %	E_f MPa	σ_{fm} MPa
Polietylen	253,3	11,2	105	228,4	8,6
Nanokompozyt 85%PE/15%PP	524,7	15,4	230	633,7	19,6
Nanokompozyt 50%PE/50%PP	953,3	23,9	53	883,7	32,3
Nanokompozyt 15%PE/85%PP	1525	33,3	15	1479	47,8
Polipropylen	1245	32,3	341	1447	48,2

Do wybranych zastosowań mogą być użyte przedstawione w pracy nanokompozyty z mieszanin LDPE/PP. Przez dobranie odpowiedniego udziału LDPE do PP można dysponować nanokompozytami o właściwościach pośrednich między sporządzonymi z PE i PP, a więc można zwiększyć lub zmniejszyć sztywność i wytrzymałość zgodnie z zapotrzebowaniem.

LITERATURA

- [1] Datta S., Lohs D.J., Polymeric compatibilizers, Uses and benefits in polymer blends, Hanser Publ., Monachium 1996.
- [2] Królikowski W., Polimerowe materiały specjalne, Politechnika Szczecińska, Szczecin 1998
- [3] Folkes M.J., Hope P.S., Polymer Blends and Alloys, Blackie Academic and Professional 1993.
- [4] Pawlak A., Morawiec J., Gałęski A., Polimery 2002, 47, 491.
- [5] Janik J., Królikowski W., Penczek P., Patent PL 195111 B1.
- [6] Janik J., Lenart S., Królikowski W., Penczek P., Polimery 2004, 49,432.
- [7] Kacperski M., Polimery, cz. I, 2002, 47, 801.
- [8] Gołębiowski J., Materiały XVII Konferencji Naukowej Modyfikacja Polimerów, Wrocław 2005, 294.
- [9] Gołębiowski J., Badania procesu wytwarzania nanokompozytu polipropylenu z montmorylonitem metodą wytłaczania dwuślimakowego, (w:) Materiały polimerowe i ich przetwórstwo, red. J. Koszkuł, E. Bociąga, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004, 146-154.
- [10] Utracki L.A., Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, Rapra Technology Limited 2004.
- [11] Soulestin J., JEC Composites Magazine 2007, 30, 46.
- [12] Ray S.S., Okamoto M., Prog. Polym. Sci. 2003, 28, 1539.
- [13] Maniar K.K., Polymer-Plastics Technology and Engineering 2004, 43, 427.
- [14] Krala G., Janik J., Królikowski W., Fijałkowska A., Mat. Konf. Pomerania-Plast 2007, Kołobrzeg 23-25.05.2007, 127.
- [15] Fijałkowska A., praca magisterska, Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów 2005.