

MAREK GOŚCIAŃSKI¹⁾, HIERONIM MACIEJEWSKI²⁾, JACEK GULIŃSKI²⁾, HENRYK LEDA³⁾

Badanie wpływu modyfikacji mineralnych napełniaczy proszkowych silanami na wybrane właściwości mechaniczne liniowego polietylenu małej gęstości

STUDY ON THE INFLUENCE OF MINERAL POWDER FILLERS MODIFICATION ON THE SELECTED MECHANICAL PROPERTIES OF LINEAR LOW-DENSITY POLYETHYLENE

Summary — The results of investigations of mineral powder fillers (fly-ash, talc, chalk, alumina), used as PE-LLD fillers, modification with silane compounds [*N*-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimetoxysilane or vinyltriethoxysilane] were presented. A set of, differing in composition, PE-LLD composites with the fillers chemically modified with the silane solutions and, for a comparison, with amine solutions (*n*-butylamine, triethanolamine) has been obtained (Table 2). The results of the investigations both the fillers and composites, using the methods: sorptometric one (specific surface, Fig. 1), X-ray radiography (Fig. 4 and 5), elemental analysis (Table 4) and scanning electron microscopy (Fig. 2 and 3) were presented. Mechanical properties at tension and hardness of the composites (Table 5) were also determined. The result show the significant influence of silane promoters of adhesion on the interactions of the fillers with polymer matrix what enhances the efficiency of filling and improves the selected mechanical properties of the composites obtained.

Key words: linear low-density polyethylene, mineral fillers, silane promoters of adhesion, composites, filler-polymer matrix interaction, mechanical properties.

Poliolefiny charakteryzują się największą w skali światowej dynamiką wzrostu produkcji spośród najbardziej masowych grup tworzyw sztucznych [1]. Ponad 1/3 z nich stanowią polietyleny małej i dużej gęstości. Ta czołowa pozycja poliolefin oraz wzrastający na nie popyt wynika ze stosunkowo niskiej ceny i dużej dostępności w gospodarce światowej, a także z ciągłego rozwoju metod ich wytwarzania. Istotną rolę odgrywa również obojętność fizjologiczna poliolefin oraz możliwość regeneracji i/lub wykorzystania odpadów. Łatwość przetwarzania, wykorzystującego szereg nowych technik przetwórczych, prowadzi do różnorodności gatunków, a w konsekwencji — do szerokich możliwości zastosowań.

Modyfikacja tworzyw poliolefinowych różnymi napełniaczami pozwala na modelowanie (w pewnych og-

raniczonych zakresach) ich właściwości fizykochemicznych, termicznych, elektrycznych, chemicznych, a także przetwórczych. Zastosowanie mineralnych napełniaczy proszkowych, w tym modyfikowanych chemicznie (głównie silanowymi środkami proadhezyjnymi), prowadzi do uzyskania poliolefinowych kompozytów polimerowych o zamierzonej charakterystyce fizykomechanicznej.

Właściwości napełnionych tworzyw zależą m.in. od chemicznej budowy polimeru oraz od rodzaju, właściwości, udziału objętościowego i stopnia zdyspergowania napełniacza, typu procesów adhezyjnych, a także od technologii przetwórstwa [2].

Właściwości te próbuje się obecnie prognozować na podstawie modeli teoretycznych i symulacji komputerowych [3, 4], jakkolwiek wobec złożoności zagadnienia eksperyment stanowi ciągle główną drogę poznania.

Uzyskanie dobrej adhezji na granicy matryca polimerowa/napełniacz jest istotnym czynnikiem, od którego zależą fizyczne i mechaniczne właściwości kompozytu. Modyfikację napełniaczy hydrofilowych prowadzi się ostatnio przede wszystkim stosując związki krzemorganiczne (silany) [5—7]. Jeden z głównych twórców syntez silanów E. Plueddemann twierdzi, że zasięg ich sto-

¹⁾ Przemysłowy Instytut Maszyn Rolniczych, Zakład Badań Technologicznych, ul. Starołęcka 31, 60-963 Poznań, e-mail: margos@pimr.poznan.pl

²⁾ Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań; Poznański Park Naukowo Technologiczny Fundacji UAM.

³⁾ Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Materiałowej, Pl. M. Skłodowskiej-Curie 5, 60-965 Poznań.

sowania ogranicza tylko wyobrażenia naukowców i techników [8]. Są one wykorzystywane przede wszystkim do efektywnego łączenia mineralnego napełniacza z organicznym polimerem poprzez wiązania chemiczne [9].

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu charakterystyki napełniacza i silanu na użytkowe właściwości produktu końcowego — kompozytu z termoplastycznym polimerem, który stanowił tu liniowy polietylen małej gęstości (PE-LLD).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Zastosowany jako matryca handlowy PE-LLD „Stamylex” firmy DSM-Holandia jest kopolimerem etylen/1-okten o dobrych właściwościach wytrzymałościowych oraz bardzo dużej odporności na korozję naprężeniową i środowiskową, a także na agresywne chemikalia. Można go przetwarzać metodą wtryskiwania oraz rotacyjnego odlewania.

Wybrane przez nas napełniacze mineralne — talk techniczny, kreda techniczna, metalurgiczny tlenek gli-

nu oraz odpadowy popiół lotny — różniły się kształtem ziaren i składem granulometrycznym, a przy tym miały względnie niską cenę. Ich charakterystykę zawiera tabela 1.

Ze względu na różny skład chemiczny napełniaczy, spodziewaliśmy się ich zróżnicowanej aktywności chemicznej w stosunku zarówno do silanów, jak i do użytych przez nas modyfikatorów aminowych.

Modyfikacja napełniaczy silanami i aminami

Do modyfikacji chemicznej napełniaczy proszkowych scharakteryzowanych w tabeli 1 użyto roztworów krajowych związków silanowych, które są produkowane przez PIW UNISIL w Tarnowie, jako zamienniki importowanych środków silanowych.

Do przygotowania roztworów wytypowano dwa silany o potencjalnym (ze względu na obecność grup funkcyjnych $-\text{CH}=\text{CH}_2$ lub $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) powinowactwie do matrycy PE-LLD i napełniacza, mianowicie:

— winylotrietoksysilan $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ o nazwie handlowej „UniSilan U-612” (odpowiednik silanu A-151 prod. OSi Specialties) oraz

Tabela 1. Charakterystyka zastosowanych napełniaczy proszkowych
Table 1. Characteristics of powder fillers used

Rodzaj napełniacza	Skład chemiczny, %	Ciężar właściwy kg/m^3	Gęstość nasypowa kg/m^3	Twardość w skali Mohsa	Postać geometryczna	Współcz. kształtu ^{*)} , β	Oznaczenie
Talk techniczny M-30 („Finntalc” mondo—minerals oy)	MgO — 31 SiO ₂ — 60 Al ₂ O ₃ — 0,6 CaO — 0,1 FeO — 2,2 CO ₂ — 1,6 H ₂ O — 4,7	2750	1100	1	płytką	5—100	T
Kreda techniczna gat. I (ZPW Trzuskawica SA)	CaCO ₃ — 96,5 CaO — 0,05 Fe ₂ O ₃ — <0,3 Mn — 0,01 H ₂ O ⁺ — 0,2	2650	780	3	sześcian	1	K
Tlenek glinu metalurgiczny (prod. irlandzkiej)	Al ₂ O ₃ — 99,6 FeO — 0,40	3600	970	9	nieregularny wielościan	5—100	ALO
Popiół lotny (odpad z ECK II Karolin Poznań)	SiO ₂ — 48,40 Al ₂ O ₃ — 24,30 FeO — 9,30 Fe ₂ O ₃ — 14,70 TiO ₂ — 1,16 CaO — 1,46 MgO — 1,39 K ₂ O — 2,60 P ₂ O ₅ — 0,52 S/SO ₃ — 0,83 Cl — 0,03 strata po praż. — 5,20	2610	800	6	kula	1	PL

^{*)} β — stosunek długości do szerokości.

— *N*-2-(aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksylsilan $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ o nazwie handlowej „UniSilan U-15” (odpowiednik silanu A-1120 prod. OSI Specialties).

Informacje naukowe dotyczące możliwości modyfikacji powierzchni talku za pomocą roztworu *n*-butyloaminy w zastosowaniu do kompozytu talk/PP [10], skłoniły nas do porównawczego zastosowania (oprócz środków silanowych) dwóch następujących amin jako modyfikatorów wybranych napełniaczy:

- *n*-butyloaminy $C_4H_9NH_2$ (firmy Merck) i
- trietanolaminy $N(CH_2CH_2OH)_3$ (firmy Odczyniki Chemiczne w Gliwicach).

Modyfikację chemiczną napełniaczy prowadzono dwuetapowo metodą mechanochemiczną. Na pierwszym etapie przygotowywano 2-proc. (wodno-alkoholowe) roztwory silanów oraz amin i zakwaszono je kwasem octowym do uzyskania $pH \approx 4$. Drugi etap obejmował modyfikację chemiczną odpowiednich odważek napełniaczy w podanych wyżej roztworach, w szczelnie zamkniętych porcelanowych pojemnikach, które umieszczano w specjalnej mieszarce [2, 11]. Warunki modyfikacji były następujące: czas 1,5 h, temperatura 22 °C, szybkość mieszania 100 obr./min. Następnie próbki zmodyfikowanych napełniaczy suszono w temp. 95 °C w ciągu 5 h w komorze klimatyzacyjnej „Ilka” firmy Feutron.

Tabela 2. Symbole niemodyfikowanych i modyfikowanych napełniaczy

Table 2. Symbols of unmodified and modified fillers

Rodzaj napełniacza	Bez modyfikacji	Modyfikacja roztworem ^{*)} :			
		1	2	3	4
Talk	T	T1	T2	T3	T4
Kreda	K	K1	K2	K3	—
Tlenek glinu	ALO	ALO1	ALO2	ALO3	—
Popiół lotny	PL	PL1	PL2	PL3	PL4

^{*)} 1 — roztwór winylotrietoksylsilanu, 2 — roztwór *N*-2-(aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksylsilanu, 3 — roztwór trietanolaminy, 4 — roztwór *n*-butyloaminy.

Symbole modyfikowanych i niemodyfikowanych napełniaczy zestawiono w tabeli 2.

Przygotowanie próbek kompozytów

Modyfikowane chemicznie napełniacze mineralne mieszano z polimerem (20 % mas. napełniacza + 80 % mas. PE-LLD). W celu równomiernego rozmieszczenia proszku polimeru w całej masie, badane układy umieszczano porcjami (200 g) w mieszarce [2, 11]; czas mieszania każdej porcji (z szybkością 100 obr./min) wynosił 3 h.

Próbki kompozytów do badań wytrzymałościowych (wg normy PN-80/C-890123) otrzymywano metodą wtryskiwania za pomocą wtryskarki ślimakowej

„KuASY 260/100” produkcji niemieckiej. Wykorzystywano przy tym specjalną formę wtryskową do próbek wytrzymałościowych [2, 11]. Próby wstępne wykazały, że wtryskiwanie „Stamylexu” zawierającego napełniacz może przebiegać w następujących warunkach odpowiadających wtryskiwaniu nienapełnionego „Stamylexu”: temperatura 165 °C, ciśnienie 90 MPa, temperatura formy 35 °C, czas cyklu wtryskowego 7,5 s.

Symbole tak otrzymanych próbek kompozytów zawiera tabela 3.

Tabela 3. Symbole badanych próbek

Table 3. Symbols of the samples investigated

Rodzaj próbki	Symbol
PE-LLD bez napełniacza	PE
PE-LLD/talk	PE + T
PE-LLD/talk 1	PE + T1
PE-LLD/talk 2	PE + T2
PE-LLD/talk 3	PE + T3
PE-LLD/talk 4	PE + T4
PE-LLD/kreda	PE + K
PE-LLD/kreda 1	PE + K1
PE-LLD/kreda 2	PE + K2
PE-LLD/kreda 3	PE + K3
PE-LLD/Al ₂ O ₃	PE + ALO
PE-LLD/Al ₂ O ₃ 1	PE + ALO1
PE-LLD/Al ₂ O ₃ 2	PE + ALO2
PE-LLD/Al ₂ O ₃ 3	PE + ALO3
PE-LLD/popiół lotny	PE + PL
PE-LLD/popiół lotny 1	PE + PL1
PE-LLD/popiół lotny 2	PE + PL2
PE-LLD/popiół lotny 3	PE + PL3
PE-LLD/popiół lotny 4	PE + PL4

Wszystkie wtrysnięte próbki przed ich badaniem klimatyzowano zgodnie z normami PN-79/C-8900 i ISO 291-1977.

Metodyka badań i stosowana aparatura

Zmiany morfologii i mikrostruktury powierzchni napełniacza oceniano na podstawie następujących badań:

- pomiaru wartości powierzchni właściwej metodą sorptometyczną,
- analizy elementarnej (po modyfikacji napełniacza ekstrahowano go tetrahydrofuranem — THF),
- badań rentgenostrukturalnych,
- oceny mikrostruktury powierzchni przy użyciu mikroskopu skaningowego.

W celu scharakteryzowania wpływu rodzaju napełniacza na zmiany struktury fazowej PE-LLD określano:

- zmiany stopnia krystaliczności napełnionego polietyleny (metodą rentgenograficzną),
- właściwości wytrzymałościowe kompozytów (rozciąganie statyczne, twardość),

— topografię powierzchni przelomów i stopień jednorodności struktury kompozytów (obserwacje metodą skaningowej mikroskopii elektronowej — SEM).

Sorptometryczne zmiany powierzchni właściwej modyfikowanych napełniaczy proszkowych mierzono przy użyciu Sorptometru Perkin-Elmer typ 212C. Analizę elementarną wykonano za pomocą aparatu „Elemental Analyser 2400 CHN” (firmy Perkin-Elmer, USA). W badaniach rentgenostrukturalnych posługiwano się zestawem dyfraktometrycznym firmy Philips (PW1710). Oceny stopnia krystaliczności badanych próbek PE-LLD z różnymi napełniaczami dokonywano na podstawie danych uzyskanych z badań dyfraktometrycznych. Do jego wyznaczenia posłużono się metodą szerokokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich (WAXS).

W badaniach wytrzymałościowych stosowano maszynę wytrzymałościową „Tiratest 2200” (firmy Thüringer Industriewerk Raustein, Niemcy) z głowicą pomiarową typu IP54 o zakresie 0—10 kN, wykorzystując program AEP3. Prędkość posuwu uchwytu maszyny wynosiła 100 ± 2 mm/min, a temperatura i wilgotność względna powietrza — odpowiednio 23 ± 2 °C i 65 %. Pomiary twardości metodą Brinella wykonano za pomocą przyrządu HPK-t (firmy Ralf Kögel, Niemcy).

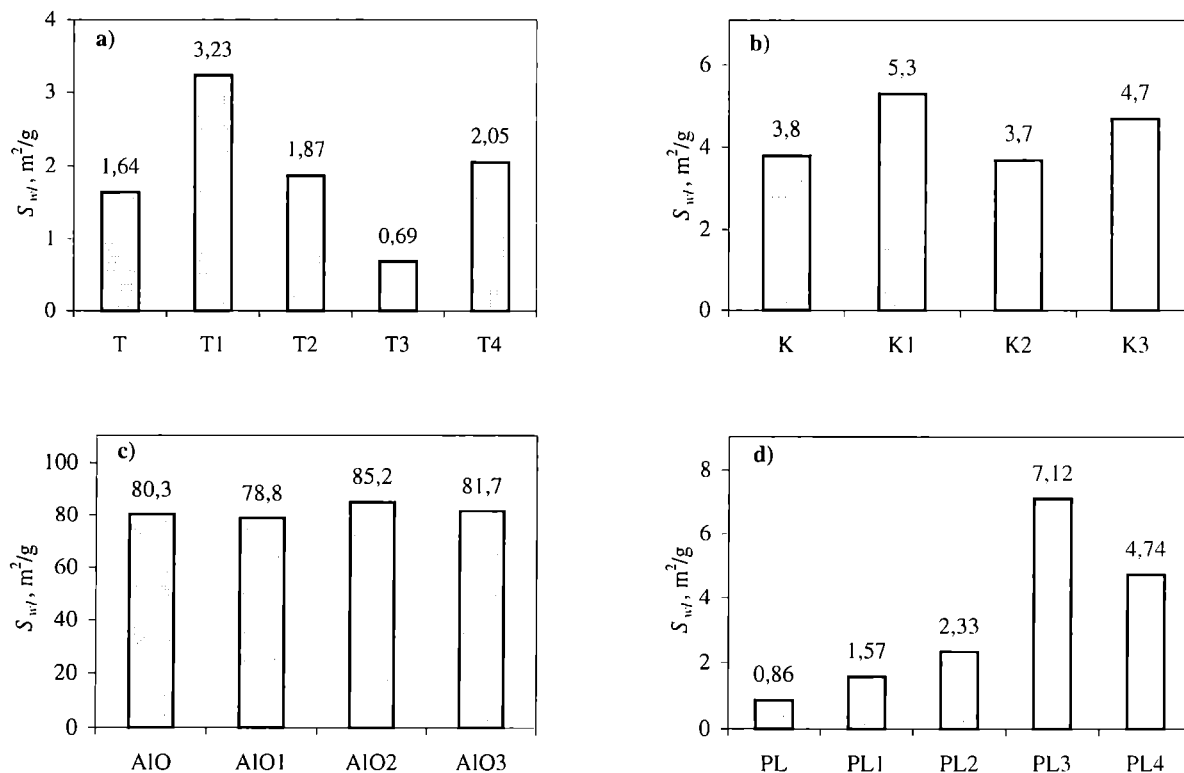
Topografię powierzchni przelomów i stopień jednorodności struktury kompozytów scharakteryzowano

przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego firmy JEOL (Japonia).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

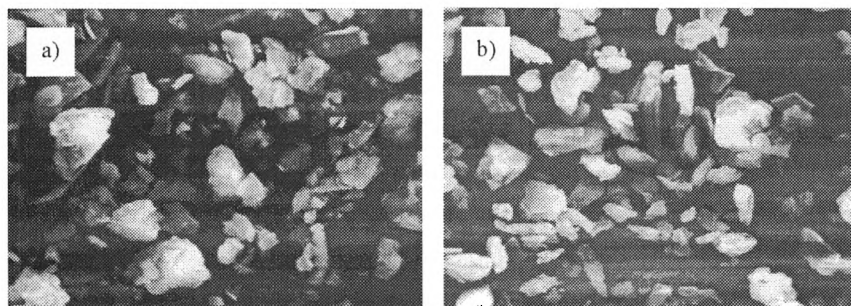
Modyfikacja napełniaczy

Wpływ modyfikacji chemicznej na wyniki badań sorptometrycznych napełniaczy ilustruje rys. 1. W przypadku talku zwraca uwagę istotny (o ok. 100 %) wzrost powierzchni właściwej (S_{wt}) przy użyciu winylotrietoksylanu (T1) oraz o ok. 25 % w razie zastosowania *n*-butyloaminy (T4). Podobnie, kreda modyfikowana winylotrietoksylanem (K1) wykazuje największy wzrost (o ok. 40 %) wartości S_{wt} , aczkolwiek efekt nie jest już tak znaczny jak uprzednio. W przypadku tlenku glinu, który już niemodyfikowany (ALO) odznaczał się dużą wartością S_{wt} (ok. $80 \text{ m}^2/\text{g}$), zmiany jego zmodyfikowanej powierzchni są niewielkie. Popioły lotne odznaczają się znacznym wzrostem powierzchni po modyfikacji zarówno winylotrietoksylanem (PL1, ok. 80 %), jak i *N*-2-(aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksylanem (PL2, o ok. 270 %). Niezwykle duży, kilkusetprocentowy wzrost S_{wt} następuje tu natomiast pod wpływem modyfikacji aminami, zwłaszcza w przypadku zastosowania trietanolaminy (PL3).



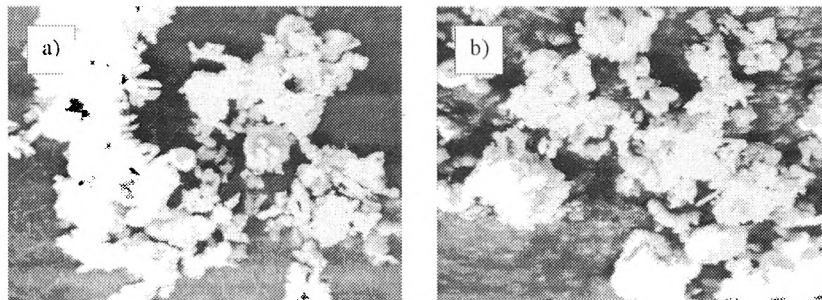
Rys. 1. Wpływ rodzaju modyfikatora na średnią wartość powierzchni właściwej (S_{wt}) napełniaczy; a) talk, b) kreda, c) Al_2O_3 , d) popiół lotny (symbole próbek wg tabeli 2)

Fig. 1. Effect of a modifier type on the mean value of specific surface (S_{wt}) of the filler; a) talc, b) chalk, c) Al_2O_3 , d) fly-ash (symbols of the samples as in Table 2)



Rys. 2. Skaningowy obraz morfologii powierzchni i kształtu cząstek proszkowego talku: a) talk techniczny (T), b) T po modyfikacji winylotrietoksylanem (T1); powiększenie 1000×

Fig. 2. Scanning image of surface morphology and shape of powder talc: a) technical talc (T), b) T after modification with vinyltriethoxysilane (T1); magnification 1000×



Rys. 3. Skaningowy obraz morfologii powierzchni i kształtu cząstek kredy: a) kreda techniczna (K), b) K po modyfikacji winylotrietoksylanem (K1); powiększenie 1000×

Fig. 3. Scanning image of surface morphology and shape of chalk: a) technical chalk (K), b) K after modification with vinyltriethoxysilane (K1); magnification 1000×

Wyniki analizy elementarnej wybranych próbek niemodyfikowanych i modyfikowanych napełniaczy zawiera tabela 4. Następuje więc znaczne zwiększenie zawartości C, H i N w próbkach napełniaczy modyfikowanych w porównaniu z wyjściowymi (zwłaszcza w przypadku próbek modyfikowanych aminami — T4, K3, PL4). Jak wynika też z danych zawartych w tabeli 4, modyfikacja powierzchni badanych próbek ma charakter trwały, bowiem różnice w zawartości fazy organicznej przed i po ekstrakcji za pomocą THF są nieznaczne. Może to świadczyć o chemicznym związaniu modyfikującej fazy organicznej z powierzchnią modyfikowanych napełniaczy.

T a b e l a 4. Wpływ modyfikacji napełniaczy i ich ekstrakcji THF na wyniki analizy elementarnej (średnia arytmetyczna z 3 pomiarów)

T a b l e 4. Effect of the fillers' modification and extraction with THF on the results of elemental analysis (arithmetic means from 3 measurements)

Symbol próbki wg tabeli 2	Przed ekstrakcją, % mas.			Po ekstrakcji, % mas.		
	C	H	N	C	H	N
T	0,378	0,395	0,000	—	—	—
T1	0,669	0,454	0,001	0,585	0,376	0,001
T4	0,782	0,475	0,003	0,595	0,395	0,003
K	10,776	0,047	0,013	—	—	—
K3	11,730	0,259	0,103	11,566	0,152	0,060
PL	1,783	0,028	0,018	—	—	—
PL1	2,285	0,043	0,019	1,917	0,035	0,016
PL4	3,107	0,144	0,028	2,795	0,068	0,024

Modyfikacja chemiczna nie spowodowała spodziewanych istotnych zmian obrazu morfologii proszko-

wych napełniaczy, o czym świadczą rys. 2 i 3. W przypadku talku szczególną uwagę zwraca zmiana morfologii powierzchni po modyfikacji winylotrietoksylanem (rys. 2). Interesująca jest także struktura pierzasta zarówno niemodyfikowanej, jak i modyfikowanej silanami kredy. Po jej modyfikacji występuje wyraźnie gąbczasty charakter wydzieleni (rys. 3).

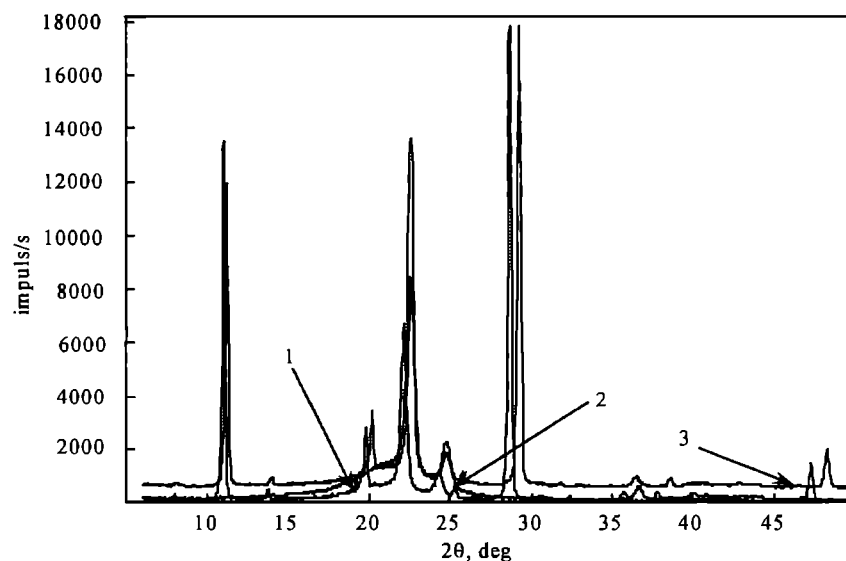
Badania rentgenostrukturalne próbek napełniaczy potwierdziły ich skład fazowy.

Kompozyty

Badania rentgenostrukturalne kompozytów ilustruje przedstawiony na rys. 4 przykład porównania dyfraktogramów kompozytów PE-LLD + talk (niemodyfikowany lub modyfikowany winylotrietoksylanem) i wyjściowego PE-LLD. Tak więc obecność napełniacza nie wywołała istotnych zmian charakteru linii dyfrakcyjnych polietylenu — niewielkie różnice obserwuje się tylko w położeniach kątowych linii.

Obliczone wartości średniego stopnia krystaliczności (SK) poszczególnych kompozytów zestawiono na rys. 5. Wartość SK wyjściowego PE-LLD wynosi 49 %, a wprowadzenie niemodyfikowanych napełniaczy (z wyjątkiem talku) zmniejsza ją tylko nieznacznie; jest to prawdopodobnie spowodowane nowym rozkładem fazy bezpostaciowej, obserwowanym w takich przypadkach [12]. Modyfikacja napełniacza wpływa na SK w rozmaity sposób; silany powodują na ogół wzrost stopnia krystaliczności, a w przypadku amin trudno zauważyć określony kierunek oddziaływania.

Wyniki badań właściwości mechanicznych wyjściowego PE-LLD i kompozytów obejmują, jak już wspomnieliśmy, parametry wytrzymałościowe przy statycznym rozciąganiu oraz, uzupełniająco, rezultaty pomia-

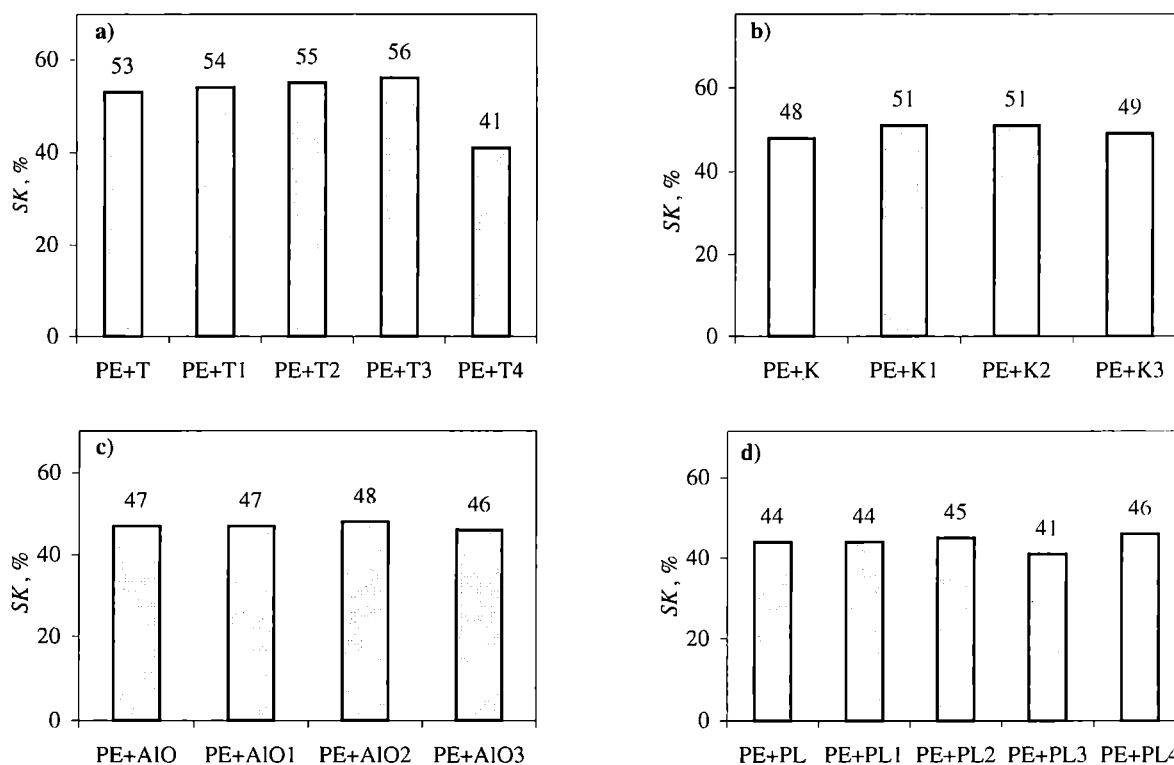


Rys. 4. Porównanie dyfraktogramów: 1 — wyjściowego PE-LLD oraz 2 — kompozytu PE-LLD + niemodyfikowany talk (PE + T) i 3 — kompozytu PE-LLD + talk modyfikowany winylotrietoksylanem (PE + T1)

Fig. 4. Comparison of diffraction patterns of: 1 — initial PE-LLD, 2 — composite made of PE-LLD + unmodified talc (PE + T) and 3 — composite made of PE-LLD + talc modified with vinyltriethoxysilane (PE + T1)

rów twardości (tabela 5). Największymi wartościami zarówno maksymalnego naprężenia rozciągającego, jak i naprężenia na granicy plastyczności charakteryzują się

więc kompozyty z talkiem, a największym naprężeniem przy zerwaniu wyróżnia się kompozyt z kredą [zwłaszcza z kredą modyfikowaną N-2-(aminoetylo)-3-amino-



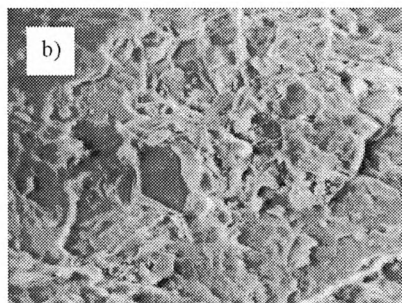
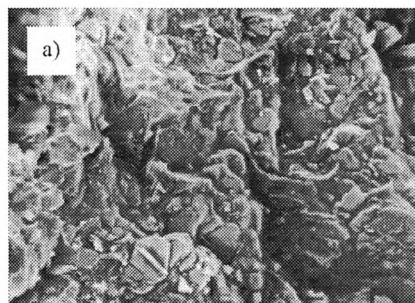
Rys. 5. Wartości średnich stopni krystaliczności (SK) kompozytów PE-LLD z: a) talkiem, b) kredą, c) Al_2O_3 , d) popiołem lotnym; symbole kompozytów wg tabeli 2

Fig. 5. Mean values of crystallinity degree (SK) of PE-LLD composites with: a) talc, b) chalk, c) fly-ash (symbols of the composites as in Table 2)

T a b e l a 5. Średnie wartości (z 10 pomiarów) właściwości mechanicznych przy rozciąganiu i twardości wyjściowego PE-LLD oraz kompozytów na jego podstawie (symbole kompozytów wg tabeli 2)

T a b l e 5. Mean values (from 10 measurements) of mechanical properties at tension and hardness of initial PE-LLD as well as of the composites on its base (composites' symbols as in Table 2)

Rodzaj materiału	Maksymalne naprężenie rozciągające, MPa	Naprężenie na granicy plastyczności, MPa	Naprężenie przy zerwaniu MPa	Moduł sprężystości MPa	Wydłużenie całkowite po zerwaniu, %	Twardość MPa
PE-LLD	16,9	13,9	5,2	435	587	16
PE + T	17,6	14,3	5,9	567	483	21
PE + T1	19,4	15,4	5,7	654	301	25
PE + T2	18,4	14,8	6,9	615	259	23
PE + T3	18,8	15,0	6,1	630	330	22
PE + T4	18,6	14,9	6,5	642	288	24
PE + K	17,2	14,2	5,7	564	269	18
PE + K1	18,4	14,6	7,0	615	243	20
PE + K2	18,5	14,7	7,4	621	86	23
PE + K3	18,3	14,5	7,0	603	149	21
PE + ALO	16,9	13,9	5,6	558	171	23
PE + ALO1	17,2	14,2	5,7	573	167	24
PE + ALO2	18,0	14,4	6,7	588	156	21
PE + ALO3	17,9	14,3	6,5	606	107	27
PE + PL	15,9	13,5	4,6	459	282	19
PE + PL1	16,7	13,7	5,3	522	269	21
PE + PL2	17,3	13,9	6,5	555	145	19
PE + PL3	17,7	14,1	5,9	597	61	25
PE + PL4	17,2	14,0	6,0	543	121	23



Rys. 6. Topografia powierzchni przelomu kompozytu PE-LLD z talkiem: a) PE + T, b) PE + T1 (symbole wg tabeli 2); powiększenie 1000×

Fig. 6. Topography of the surface of the fracture of PE-LLD composites with talc: a) PE + T, b) PE + T1 (symbols as in Table 2); magnification 1000×

propylotrimetoksylanem, PE + K2]. Wszystkie napełniacze (niemodyfikowane lub modyfikowane) oczywiście znacznie zmniejszyły wydłużenie całkowite po zerwaniu i jednocześnie spowodowały zwiększenie wartości modułu sprężystości kompozytów w porównaniu z modułem nienapełnionego PE-LLD. Największe wartości modułu sprężystości występują w układach z talkiem i kredą.

Pod wpływem dodatku napełniaczy rośnie twardość PE-LLD, przy czym najwyraźniejszy efekt obserwuje się po dodaniu tlenku glinu.

Typowy przykład wyników badania metodą SEM topografii powierzchni przelomów kompozytów ilustruje rys. 6 dotyczący kompozytów z talkiem. Łatwo tu zauważyć luźno związane w matrycy polimeru płytki talku; przelom jest kruchy. Modyfikacja talku winylotrietoksylanem wpływa korzystnie na zmiany badanej topogra-

fii — wzrasta jednorodność struktury, a charakter przelomu staje się bardziej ciągliwy.

PODSUMOWANIE

Modyfikacja roztworami silanów w istotny sposób zmienia morfologię i powierzchnię właściwą wszystkich zbadanych napełniaczy. Na uwagę zasługuje wzrost powierzchni właściwej talku i struktura pierzasta kredy.

Modyfikacja chemiczna umożliwia równomierny rozkład napełniaczy w matrycy polimerowej. Ich wprowadzenie do PE-LLD nie pogorszyło wytrzymałości mechanicznej polimeru, a w przypadku kompozytu z talkiem modyfikowanym winylotrietoksylanem, a także kredy modyfikowanej N-2-(aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksylanem nastąpiło nawet znaczne polepszenie tych właściwości. Sprężystość i twardość kompozy-

tów, zwłaszcza tych z napelniającymi modyfikowanymi silanami, jest wyraźnie większa niż wyjściowego PE-LLD.

Dalsze badania adhezji napelniając mineralny/silan, rozszerzające paletę stosowanych silanowych środków wiążących, mogą doprowadzić do racjonalnego doboru silanowego promotora adhezji do określonego napelniającego proszku i ułatwić uzyskanie tworzywa o pożądanym właściwościach.

Przedstawione tu wyniki badań w pełni przekonują, że względnie tanie napelniające po odpowiedniej modyfikacji silanami można wykorzystywać w kompozytach z poliolefinami, uzyskując tworzywa o korzystnych właściwościach mechanicznych.

LITERATURA

1. Czaja K.: *Polimery* 1996, 41, 199.
2. Gościański M.: *Prace PIMR* 1997, nr 3, 29.
3. Telesov W., Tocin W.: *Plast. Mass.* 1984, nr 7, 10.
4. Czaplicka-Kolarz K., Tomanek G.: „Optymalizacja właściwości wytrzymałościowych kompozytu poli-propylenowego o zwiększonej udarności”, materiały Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej, Częstochowa, listopad 1988, str. 163.
5. Szlezzyngier W.: „Tworzywa sztuczne”, Wyd. Politechniki Rzeszowskiej, 1996, t. 1., str. 47.
6. Domka L., Krysztalkiewicz A., Marciniec B., Guliński J., Urbaniak W.: *Przem. Chem.* 1996, 75, 376.
7. Guliński J., Maciejewski H.: *Chemik* 1998, nr 5, 119.
8. Plueddeman E. P.: „Silanes and Other Coupling Agents” w „Reminiscing on Silane Coupling Agents” (red. Mittal K. I.), VSP, 1992.
9. Allen W.: „Silanes as the Interphase in Adhesive Bonds” w „Reminiscing on Silane Coupling Agents” (red. Mittal K. I.), VSP, 1992.
10. Dział „Nowości Techniczne”, *Polimery* 1994, 39, 265.
11. Gościański M.: *Prace PIMR* 1996, nr 4.
12. Koszkuł J., Nitkiewicz Z.: *Inż. Mat.* 1996, 17, nr 1, 11.

Otrzymano 12 III 2002 r.
Wersja skorygowana 12 II 2003 r.