

ANDRZEJ PAWLAK, JERZY MORAWIEC, EWA PIORKOWSKA, ANDRZEJ GALESKI

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

Nanokompozyty polipropylenu i polietylenu z glinkami typu montmorylonit^{*)}

NANOCOMPOSITES OF POLYPROPYLENE AND POLYETHYLENE WITH MONTMORILLONITE TYPE CLAYS

Summary — General characteristics of polymeric nanocomposites containing montmorillonite (MMT) as well as the results of research concerning preparation and properties of nanocomposites with this filler, based on isotactic polypropylene (*i*-PP) or low density polyethylene (PE-LD) were presented. Structure, crystallization and mechanical properties of the nanocomposites were studied using X-ray diffraction, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, light microscopy, differential scanning calorimetry and tensile test. Blending conditions as well as type of a compatibilizer used (polypropylene grafted onto maleic anhydride or acrylic acid) significantly influence MMT exfoliation in *i*-PP matrix. MMT presence weakly influences *i*-PP crystallization at static conditions while causes intense spherulites nucleation under shear. Dependencies of tensile properties of nanocomposites based on *i*-PP matrix on MMT content and exfoliation degree (Figs 1—2) were investigated and interpreted. Polypropylene based nanocomposites exhibit increased elastic modulus while preserving accepted value of the elongation at break. Nanocomposites based on low density polyethylene exhibit high ability to plastic deformation. Films of compatibilized polyethylene nanocomposites were obtained using blow moulding technique and the effects of stretch and blowing degree on mechanical properties of the films (Table 1) were investigated.

Key words: nanocomposites, polypropylene, low density polyethylene, compatibilizers, montmorillonite, exfoliation, crystallization.

NANOKOMPOZYTY ZAWIERAJĄCE MONTMORYLONIT — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

W ostatnich latach nastąpił znaczny wzrost zainteresowania i intensyfikacja badań nad materiałami nanokompozytowymi. Strukturą w skali nanometrowej charakteryzują się także wchodzące w skład takich materiałów polimery ulegające krystalizacji. Mianowicie zarówno kryształy lamelarne tych polimerów, jak i przedzielające je warstwy fazy amorficznej mają grubość od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Postacią nanometrowych materiałów polimerowych są również nanosfery, które otrzymano w ostatnim okresie [1], wcześniej znano bowiem jedynie mikrosfery. Nanokompozyty polimero-

we wytwarza się w wyniku rozproszenia w polimerowej matrycy nanocząstek innej, niepolimerowej substancji. Niekiedy wykorzystuje się specyficzne właściwości rozproszonych nanocząstek (np. optyczne [2]), podczas gdy polimer pełni rolę ośrodka i może przy tym nadawać całości pożądane właściwości mechaniczne. Można również wykorzystywać właściwości zarówno nanocząstek, jak i polimeru lub koncentrować się głównie na matrycy polimerowej, a rolę nanocząstek ograniczyć do wpływania na procesy zachodzące w polimerze.

Bardzo interesującymi układami okazały się nanokompozyty, które w matrycy polimerowej mają rozproszone warstwy krzemianowe. Krzemiany o budowie warstwowej, takie jak montmorylonity ((MMT), np. $\text{Na}_{0,6}[(\text{Mg}_{0,6}\text{Al}_{3,4})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$), są zbudowane z warstw grubości ok. 1 nm przedzielonych przestrzeniami międzywarstwowymi (ang. *galleries*) nazywanymi również galeriami] zawierającymi kationy metali alkalicznych. W konwencjonalnym kompozycie cząstki

^{*)} Niniejszy artykuł dotyczy tematyki referatu przedstawionego na XVI Konferencji Naukowej „Modyfikacja Polimerów”, Polanica Zdrój, 23—26 września 2003 r.

MMT — o wymiarach mikronowych — są rozproszone w polimerze. W nanokompozycie natomiast makrocząsteczki polimeru wnikają pomiędzy warstwy glinki, co prowadzi do interkalacji lub eksfoliacji tych warstw. Zdolność tę posiadają jedynie polimery hydrofilowe, np. poli(tlenek etylenu). W celu wytworzenia nanokompozytu o matrycy hydrofobowej typu poliolefinowego konieczna jest wcześniejsza modyfikacja MMT — zastąpienie kationów metalu, np. jonów sodu, jonami organicznymi, co poszerza galerie i zwiększa kompatybilność MMT z polimerem. W wielu przypadkach wymagany jest jeszcze dodatkowo kompatybilizator łatwiej wnikający w galerie i mieszalny z polimerem wybranym na matrycę polimerową [3, 4].

Obecność MMT w polimerach stanowiących matrycę nanokompozytów często powoduje zmianę niektórych cech polimerów. Na przykład, wnikanie łańcuchów poli(tlenku etylenu) w galerie MMT wywołuje zanik zdolności polimeru do krystalizacji, natomiast w przypadku ataktycznego polistyrenu nie obserwuje się przejścia w stan szklisty [3]. Nanokompozyty wykazują również szereg korzystnych właściwości użytkowych odróżniających je od wyjściowych polimerów. Charakteryzuje je mniejsza rozszerzalność i zwiększona odporność termiczna, zmniejszona palność i znacznie lepsze (o 25—45 %) właściwości barierowe. Zmianie ulegają też właściwości mechaniczne: wzrastają moduły sprężystości, naprężenie zrywające i udarność. W stanie stopionym nanokompozyt wykazuje mniejszy wskaźnik płynięcia.

Ze względu na stopień zdyspersjowania nanocząstek i rozwiniętą powierzchnię ich kontaktu z polimerem, poprawę właściwości nanokompozytów osiąga się już wobec zawartości nanonapełniacza znacznie mniejszej niż w przypadku konwencjonalnych kompozytów, a więc kosztem mniejszego wzrostu gęstości. Ponadto wzmocnienie następuje we wszystkich kierunkach, w przeciwieństwie np. do kompozytów wzmacnianych włóknami.

Znaczenie przemysłowe poliolefin powoduje, iż nanokompozyty z MMT, których matrycami polimerowymi są np. polietylen (PE), lub izotaktyczny polipropylen (*i*-PP), cieszą się wielkim zainteresowaniem [5—20]. Nanokompozyty na podstawie PP otrzymuje się zwykle w wyniku zmieszania w stanie stopionym organicznie zmodyfikowanego MMT z PP szczepionym bezwodnikiem maleinowym (PP-MA) oraz stosowanie PP-MA jako kompatybilizatora w układzie *i*-PP /MMT [5—7].

Zarówno otrzymywanie, jak i krystalizacja oraz właściwości takich układów są przedmiotami intensywnych badań [8—13], lecz wiedza na ten temat jest ciągle ograniczona. Niedostatecznie poznanym zagadnieniem jest np. efektywność interkalacji i rozwarstwienia w zależności od ciężaru cząsteczkowego polimeru, rodzaju i charakterystyki molekularnej kompatybilizatora, jak również od sposobu mieszania. Innymi ciągle otwartymi problemami są niektóre właściwości nanokompozytów, takie jak ich zdolność do krystalizacji i przetwa-

rzalność. Te właśnie zagadnienia na przykładach nanokompozytów polipropylenowych i polietylenowych były przedmiotem naszych badań, a ich już opublikowane bądź niepublikowane dotychczas wyniki zostaną omówione w dalszej części artykułu.

NANOKOMPOZYTY POLIPROPYLENOWE

Przedmiotem badań były nanokompozyty *i*-PP („Novoleny” N, L i H firmy BASF oraz „Malen F401” wyprodukowany przez Orlen S.A.) z MMT modyfikowanym organicznie — produktem o nazwie handlowej „Nanomer I30P” firmy Nanocor ze Stanów Zjednoczonych.

Jako kompatybilizatory wykorzystano dwa polipropyleny szczepione kwasem maleinowym PP-MA („Polybond 3200” i „Polybond 3150”) lub kwasem akrylowym („Polybond 1001”); oba typy pochodziły z firmy Uniroyal Chemical.

Nanokompozyty *i*-PP z MMT wytworzono w mieszalniku firmy Brabender z zastosowaniem dwóch wariantów mieszania. W pierwszym wariantcie *i*-PP był najpierw mieszany z kompatybilizatorem, później dodawano MMT. W drugim wariantcie najpierw mieszano MMT z kompatybilizatorem w odpowiedniej proporcji masowej, a następnie dodawano *i*-PP. W różnych wariantach mieszania otrzymywano jednak kompozycje o takiej samej zawartości masowej MMT (3, 6 i 10 %), i stosunku kompatybilizatora do MMT (10:3). Mieszanie odbywało się w temp. 170 lub 200 °C [21, 22]. Jako trzeci wariant wykorzystano mieszanie wszystkich trzech składników jednocześnie w temp. 170 °C, przy czym jako kompatybilizator stosowano „Polybond 3150” [23].

Dla porównania wytworzono również kompozyty *i*-PP z MMT bez kompatybilizatora, jak również mieszaniny polipropylenów z kompatybilizatorami bez udziału MMT. W tym samym celu czysty *i*-PP poddano też homogenizowaniu w mieszalniku firmy Brabender w odpowiednich warunkach [23].

Z otrzymanych materiałów wykonano folie, które służyły do badań struktury metodami dyfrakcji rentgenowskiej (WAXD) i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) [21].

Badania właściwości mechanicznych wykonywano jednoosiowo rozciągając próbki z szybkością 5 %/min w maszynie wytrzymałościowej Instron [23].

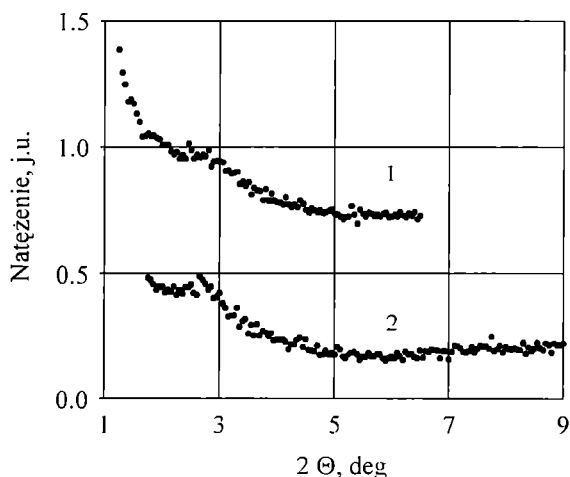
Próbki charakteryzowano też metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Ponadto badano krystalizację izotermiczną i nieizotermiczną nanokompozytów w warunkach statycznych oraz izotermiczną krystalizację podczas ścinania. Do badań krystalizacji wykorzystano mikroskopię świetlną, stolik grzejny z regulowaną temperaturą firmy Linkam, skaningowy kalorymetr różnicowy (DSC) TA Instruments oraz urządzenie do krystalizacji podczas ścinania w kontrolowanych warunkach termicznych. Szczegółowy opis badań krystalizacji nanokompozytów zawiera praca [24].

Interkalacja i rozwarstwianie

Badania metodą TEM i WAXD wykazały, że w wytworzonych nanokompozytach *i*-PP/MMT zachodzi zarówno interkalacja jak i rozwarstwianie. Procesy te w istotny sposób zależą od rodzaju zastosowanego kompatybilizatora, kolejności i temperatury mieszania oraz ciężaru cząsteczkowego matrycy polipropylenowej. Jak stwierdziliśmy już w [21], w nanokompozycie następuje przesuwanie piku charakterystycznego dla MMT w stronę mniejszych kątów 2θ , co wskazuje na interkalację i poszerzenie przestrzeni międzywarstwowych, podczas gdy zmniejszanie tego piku wynika z rozwarstwiania płytek MMT, które tracą periodyczność struktury. Stwierdziliśmy, że *i*-PP szczepiony kwasem akrylowym jest nieefektywnym kompatybilizatorem układu *i*-PP/MMT. Natomiast w przypadku PP-MA wstępne zmieszanie go z MMT daje lepsze rezultaty niż zmieszanie najpierw *i*-PP z PP-MA (czyli z kompatybilizatorem). Spośród dwóch polipropylenów szczepionych bezwodnikiem maleinowym efektywniejszy okazał się kompatybilizator o mniejszej zawartości grup maleinowych i większym wskaźniku płynięcia — „Polybond 3150”.

Gdy wstępne mieszanie MMT z PP-MA odbywa się w temp. 200 °C, to wpływ na rozwarstwianie MMT wywiera ciężar cząsteczkowy *i*-PP, z którym następnie miesza się koncentrat; najefektywniejsze rozwarstwianie osiąga się w przypadku *i*-PP o największym ciężarze cząsteczkowym. Różnice między typami *i*-PP zanikają, gdy wstępne mieszanie odbywa się w temp 170 °C, kiedy to stopiony polimer jest bardziej lepki. Szczegółowy opis otrzymanych wyników zawiera praca [21].



Rys. 1. Dyfraktogramy rentgenowskie nanokompozytów przygotowanych w wyniku jednoczesnego zmieszania składników w temp. 170 °C: 1 — „Novolen H”/„Polybond 3150”/MMT 3 %, 2 — „Novolen N”/„Polybond 3150”/MMT 3 % [22]

Fig.1. X-ray diffractograms of nanocomposites prepared by simultaneous blending of components at 170 °C: 1 — Novolen H/Polybond 3150/MMT 3 %, 2 — Novolen N/Polybond 3150/MMT 3 % [22]

Nasze najnowsze badania [22] wskazują, że stosując wariant trzeci, polegający na jednoczesnym mieszanii *i*-PP, MMT i najefektywniejszego kompatybilizatora („Polybond 3150”) w temp 170 °C dobre rozwarstwienie uzyskuje się w przypadku *i*-PP o największym ciężarze cząsteczkowym, natomiast *i*-PP o najmniejszym ciężarze cząsteczkowym daje gorsze wyniki (rys. 1).

Uzyskane rezultaty badania procesu separacji warstw glinki MMT w kompozytach z *i*-PP [21, 22] wskazują, że efektywność tego zjawiska zależy nie tylko od zawartości reaktywnych grup kompatybilizatora, ale także od lepkości składników podczas mieszania w stanie stopionym. Separacja warstw MMT zachodzi w największym stopniu w nanokompozytach zawierających 3 % mas. MMT, a w razie większej zawartości MMT jest mniej efektywna.

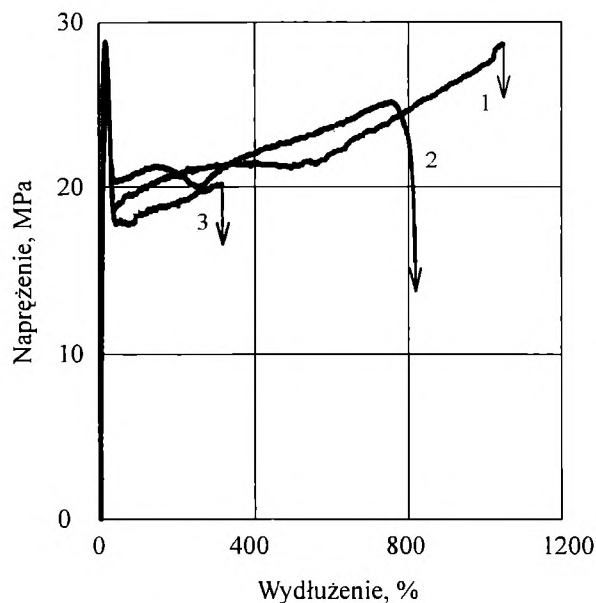
Właściwości mechaniczne

Na moduł sprężystości nanokompozytów z matrycą *i*-PP wpływa zarówno zawartość, jak i stopień rozwarstwienia MMT. W próbkach chłodzonych powoli obecność 3 % mas. MMT w *i*-PP „Malen F401” powoduje zwiększenie modułu z 0,96 na 1,08 GPa, podczas gdy kompatybilizowany nanokompozyt „Malen PPF401”/„Polybond 3200”/MMT 3 % wykazuje moduł 1,20 GPa [23]. Nanokompozyt „Novolen H”/„Polybond 3200”/MMT 6 % ma moduł sprężystości 1,38 GPa, a nanokompozyt „Novolen L”/„Polybond 3200”/MMT 6 % — jedynie 1,1 GPa, jakkolwiek ma taką samą zawartość MMT [22]. Przyczyną mniejszego modułu jest gorsze rozwarstwienie glinki występujące w tym nanokompozycie. Ze względu na znaczny wpływ rozwarstwienia MMT na moduł sprężystości istotne stają się omówione powyżej czynniki wpływające na to rozwarstwienie, takie jak rodzaj kompatybilizatora, ciężar cząsteczkowy matrycy i warunki otrzymywania nanokompozytu.

Wydłużenie względne przy zerwaniu (ϵ_r) omawianych nanokompozytów silnie zależy od sposobu chłodzenia próbek, a więc od warunków krystalizacji. Próbkę chłodzoną w powietrzu charakteryzują się małą wartością ϵ_r ; gdy zawartość MMT wynosi 6 % mas. nie udaje się otrzymać wydłużenia większego niż 20 % [23], podczas gdy szybsze chłodzenie pozwoliło na uzyskanie wydłużeń do kilkuset procent [24].

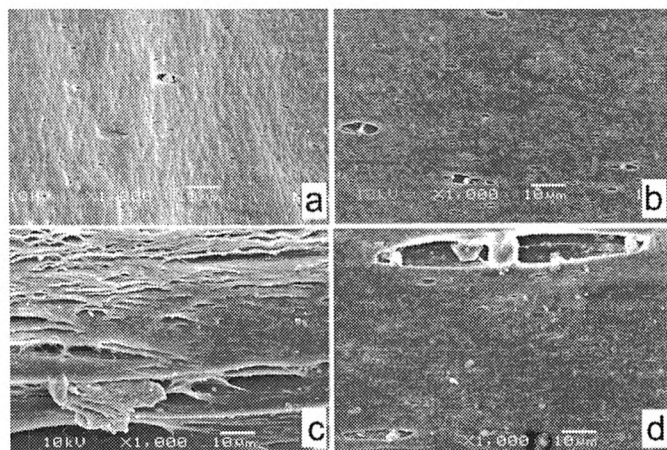
Przykłady zależności naprężenie/wydłużenie przedstawiono na rys. 2. Ogólnie biorąc, następuje zmniejszenie ϵ_r ze wzrostem zawartości MMT, jednakże stopień zdyspergowania i rozwarstwienie MMT odgrywają bardzo dużą rolę. Zastosowanie „Polybond 3150” jako kompatybilizatora powoduje lepsze rozwarstwienie glinki i tym samym zwiększa ϵ_r , co właśnie ilustruje przytoczony rys. 2 [24].

Badania metodą SEM powierzchni i wnętrza rozciąganych jednoosiowo próbek (rys. 3) wykazały [22], że podczas odkształcania nanokompozytów wokół cząstek MMT zachodzi kawitacja, uwidaczniająca się również



Rys. 2. Zależności napężenie-wydłużenie zarejestrowane w przypadku polipropylenu „Malen F401” (1) i jego kompozytów „Malen F401”/„Polybond 3150”/MMT 3 % (2) i „Malen F401”/MMT 3 % (3)

Fig. 2. Stress-elongation dependences of Malen F401 (1) and its composites: Malen F401/Polybond 3150/MMT 3 % (2) and Malen F401/MMT 3 % (3)



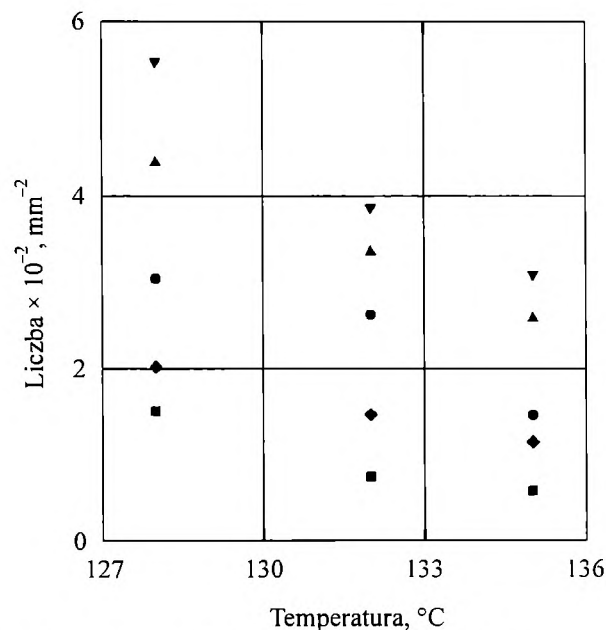
Rys. 3. Mikrofotografie SEM powierzchni i przekroju nanokompozytu „Malen F401”/„Polybond 3150”/MMT 6 % po odkształceniu; lokalizację miejsc, w których wykonano mikrofotografie (a, b, c, d) przedstawiono na e [22]

Fig. 3. SEM micrographs of the surface and cross-section of Malen F401/Polybond 3150/MMT 6 % nanocomposite after deformation. Localization of the spots shown in micrographs a, b, c and d is demonstrated in e [22]

w zmniejszeniu gęstości materiału w trakcie odkształcania. Stwierdziliśmy, że po rozciągnięciu zmniejszenie gęstości zależy od stopnia rozproszenia i rozwarstwienia glinki. O ile zmiana gęstości w kompozycji „Malen F401”/MMT 3 % wynosi 5,7 %, to w kompozycji „Malen F401”/„Polybond 3150”/MMT 3 % — tylko 3,7 %, co wynika z lepszego zdyspergowania i rozwarstwienia cząstek MMT. Zwiększenie zawartości glinki do 6 % mas. powoduje zmniejszenie gęstości po deformacji o 11–12 %.

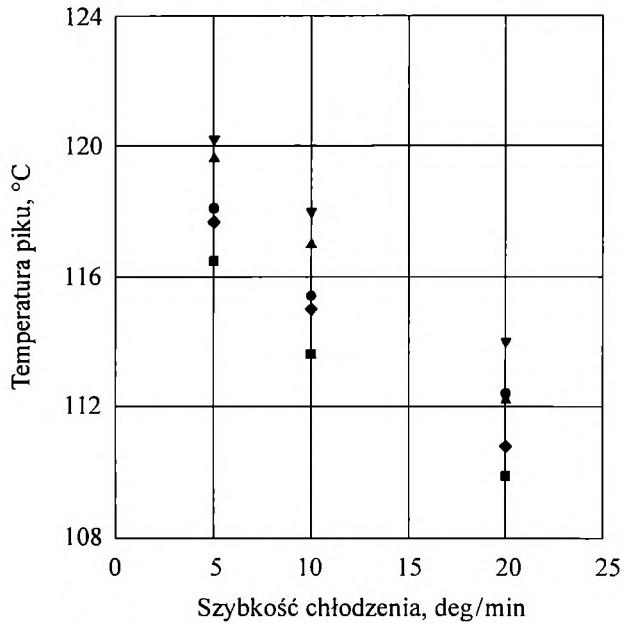
Krystalizacja

Badania krystalizacji wybranych układów opisane w publikacji [25] pokazały, że MMT wykazuje pewną aktywność w zarodkowaniu krystalizacji. Mieszanki *i*-PP z „Polybondem 3200” krystalizują w warunkach izotermicznych wolniej niż czysty *i*-PP, zaś obecność MMT przyspiesza nieco krystalizację. Kompozycje zawierające 6 i 10 % mas. MMT krystalizują w takiej samej temperaturze szybciej niż czysty *i*-PP. Pomiary gęstości



Rys. 4. Liczba sferolitów widziana w jednostce powierzchni cienkiego ścinka próbki krystalizowanej izotermicznie w aparacie DSC w zależności od temperatury krystalizacji: ● — „Malen F401”, ■ — „Malen F401”/„Polybond 3200” 20 %, ◆ — „Malen F401”/„Polybond 3200” 10 %/MMT 3 %, ▲ — „Malen F401”/„Polybond 3200” 20 %/MMT 6 %, ▼ — „Malen F401”/„Polybond 3200” 33 %/MMT 10 % [25]

Fig. 4. Number of spherulites visible in the unit of a surface of thin section of a sample crystallized isothermally in DSC apparatus dependently on crystallization temperature: ● — Malen F401, ■ — Malen F401/Polybond 3200 20 %, ◆ — Malen F401/Polybond 3200 10 %/MMT 3 %, ▲ — Malen F401/Polybond 3200 20 %/MMT 6 %, ▼ — Malen F401/Polybond 3200 33 %/MMT 10 % [25]



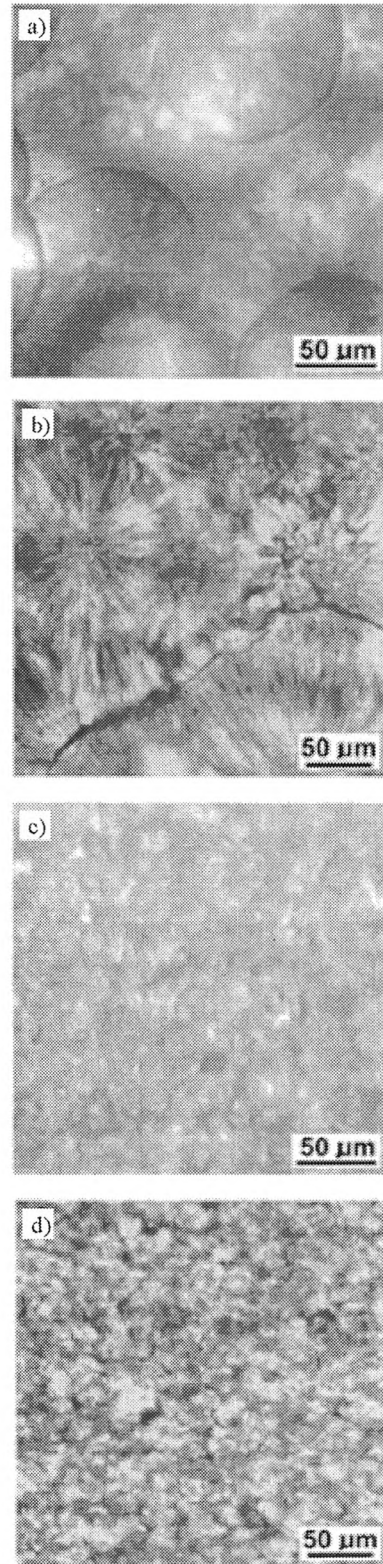
Rys. 5. Zależności temperatury pików krystalizacji od szybkości ochładzania w aparacie DSC ze stałą szybkością w przypadku polipropylenu „Malen F401”, jego mieszaniny z „Polybond 3200” i kompatybilizowanych nanokompozytów; symbole jak na rys. 4 [25]

Fig. 5. Dependences of Malen F401, its blend with Polybond 3200 and compatibilized nanocomposites crystallization peaks temperatures on cooling rate in DSC apparatus, with constant rate. Symbols as in Fig. 4 [25]

zarodkowania sferolitów na drodze zliczania sferolitów w cienkich ściankach próbek krystalizowanych izotermicznie w aparacie DSC pokazały, że dodatek kompatybilizatora „Polybond 3200” do *i*-PP zmniejszył gęstość zarodkowania podczas krystalizacji izotermicznej, natomiast obecność glinki powodowała zwiększenie intensywności zarodkowania sferolitów (rys. 4). Podczas krystalizacji nieizotermicznej obserwowano obniżenie temperatury pików krystalizacji w mieszaninach *i*-PP z kompatybilizatorem i podwyższenie temperatury pików krystalizacji w nanokompozytach (rys. 5) wywołane zmianami w procesie zarodkowania sferolitów [25]. Tendencje w zmianach zarodkowania sferolitów odpowiadają tendencjom zaobserwowanym podczas krystalizacji izotermicznej.

Nie można jednoznacznie orzec czy zarodkowanie krystalizacji należy przypisać cząstkom eksfoliowanym, czy też interkalowanym, gdyż w badanych układach obie populacje były obecne. Można jednak ocenić, że co najmniej kilkaset cząstek MMT przypada na jeden dodatkowo zarodkowany sferolit, co oznacza, iż aktywność zarodkująca MMT jest bardzo niska.

Zmiana objętości właściwej polimeru podczas krystalizacji w objętości i w cienkich foliach między szkiełkami mikroskopowymi wymusza podpyływanie stopionego polimeru do frontu krystalizacji, szczególnie intensywne podczas późnych etapów krystalizacji. Wy-



Rys. 6. Mikrofotografie próbek nanokompozytu „Malen F401”/„Polybond 3200”/MMT 3 % krystalizowanych izotermicznie w temp. 132 °C (a, c) albo w temp. 135 °C (b, d) w warunkach statycznych (a, b) bądź podczas ścinania z szybkością $0,15 \text{ s}^{-1}$ (c, d)

Fig. 6. Micrographs of Malen F401/Polybond 3200/MMT 3 % nanocomposite samples crystallized isothermally at temp. 132 °C (a, c) or 135 °C (b, d) at either static conditions (a, b) or under shear with a rate $0,15 \text{ s}^{-1}$ (c, d)

wołuje to efektywne zarodkowanie wielu drobnych sferolitów pomiędzy znacznie większymi, zarodkowanymi na początku procesu krystalizacji. Omawiane zjawisko wskazuje na wrażliwość procesu zarodkowania w badanych nanokompozytach na przepływ stopionego polimeru.

Podjęliśmy badania krystalizacji izotermicznej wybranych materiałów podczas ścinania; pokazały one, że ścinanie z szybkością w przedziale od $0,15 \text{ s}^{-1}$ do $0,68 \text{ s}^{-1}$ wywołuje stosunkowo nieduży wzrost intensywności zarodkowania sferolitów w czystym polipropylenie i w mieszaninach *i*-PP z kompatybilizatorami. Bardzo intensywne zarodkowanie krystalizacji zaobserwowaliśmy natomiast we wszystkich badanych nanokompozytach z matrycą zarówno o mniejszym, jak i o większym ciężarze cząsteczkowym, kompatybilizowanych „Polybondem 3200” lub „Polybondem 3150”. Przykłady mikrografii struktur sferolitycznych krystalizujących w nanokompozycie „Malen F401”/„Polybond 3200”/MMT 3 % w warunkach statycznych i podczas ścinania przedstawia rys. 6. Można ocenić, iż w przypadku izotermicznej krystalizacji tego nanokompozytu w temp. $132 \text{ }^\circ\text{C}$ podczas ścinania z szybkością $0,15 \text{ s}^{-1}$ (rys. 6c) następuje zwiększenie gęstości zarodkowania o dwa rzędy wielkości w stosunku do zarodkowania w warunkach statycznych, a kolejne 40 razy gdy szybkość ścinania ulega zwiększeniu do $0,68 \text{ s}^{-1}$. Zmiany te są znacznie wyraźniejsze niż te wywołane obniżeniem temperatury krystalizacji o kilka stopni lub powodowane wpływem MMT na krystalizację polimeru w warunkach statycznych.

Należy nadmienić, iż krystalizacja polimeru podczas przetwórstwa najczęściej przebiega w warunkach nieizotermicznych i w przepływie. W warunkach statycznych MMT tylko w umiarkowanym stopniu modyfikuje zarodkowanie krystalizacji w nanokompozycie. Natomiast ścinanie, nawet z niewielką szybkością, zasadniczo intensyfikuje zarodkowanie krystalizacji nanokompozytu i prowadzi do powstania struktury drobnosferolitycznej.

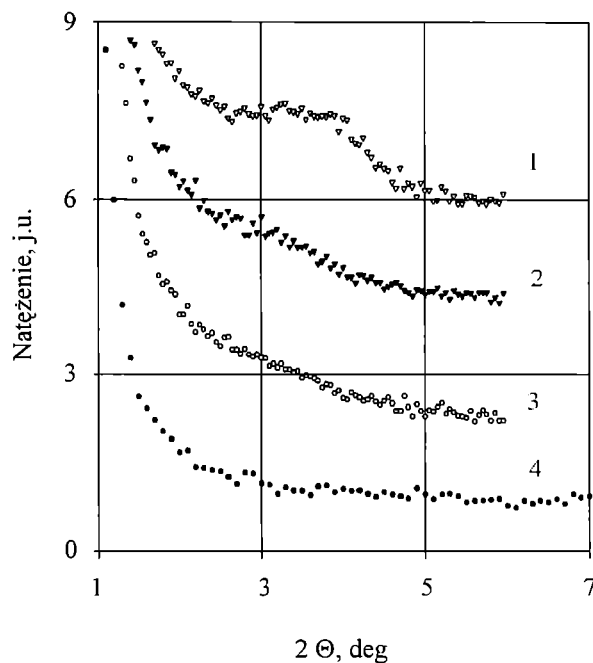
NANOKOMPOZYTY POLIETYLENU MAŁEJ GĘSTOŚCI

Do wytworzenia nanokompozytów o matrycy polietylenowej [26] wykorzystaliśmy polietylen małej gęstości (PE-LD) „Lupolen 1840 D” produkcji firmy BASF (Niemcy). Jako kompatybilizator zastosowaliśmy maleinowany polietylen (PE-MA) „Primaflex AF64W” produkcji firmy Enichem (Włochy) zawierający 0,5–1 % mas. grup maleinowych. Nanokompozyty PE-LD otrzymywaliśmy również w mieszalniku firmy Brabender w dwustopniowym procesie, mieszając najpierw MMT z PE-MA w proporcjach masowych 1:2 w temp. $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Na drugim etapie tak uzyskany koncentrat mieszano z PE-LD w temp. $190 \text{ }^\circ\text{C}$ wytwarzając materiały zawierające 3 lub 6 % mas. MMT. Nanokompozyty charakteryzowano metodą WAXD oraz badano właściwości me-

chaniczne podczas jednoosiowego rozciągania. Próbkę odkształconą jednoosiowo oceniano metodą SEM.

Właściwości mechaniczne [26]

Nasze nowe badania metodą WAXD (rys. 7) pozwoliły na stwierdzenie, iż w kompatybilizowanym nanokompozycie następuje efektywna eksfoliacja MMT. Zaobserwowaliśmy jedynie nieznaczny wzrost modułu

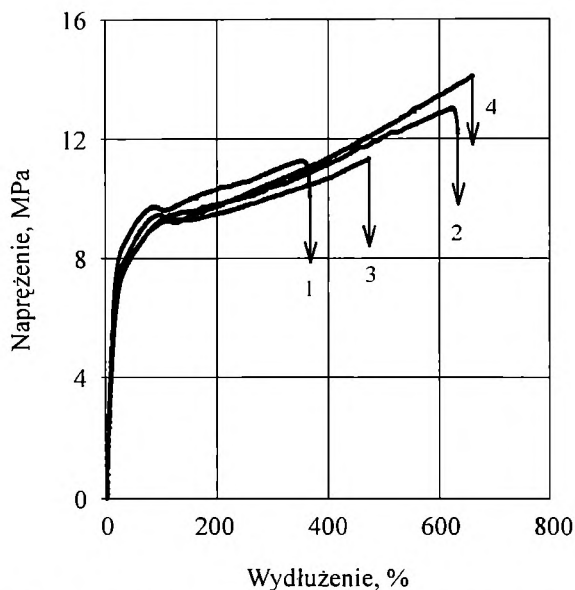


Rys. 7. Dyfraktogramy rentgenowskie PE-LD i jego nanokompozytów z MMT: 1 — PE-LD/MMT 6 %, 2 — PE-LD/PE-MA 12 %/MMT 6 %, 3 — PE-LD/PE-MA 6 %/MMT 3 %, 4 — PE-LD [26]

Fig. 7. X-ray diffractograms of PE-LD and its nanocomposites with MMT: 1 — PE-LD/MMT 6 %, 2 — PE-LD/PE-MA 12 %/MMT 6 %, 3 — PE-LD/PE-MA 6 %/MMT 3 %, 4 — PE-LD [26]

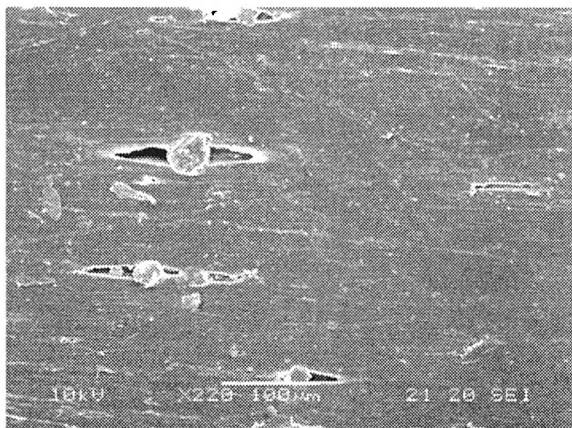
Younga od 99 MPa (czysty PE-LD) do 102 MPa (nanokompozyt zawierający 6 % mas. MMT). Przykłady krzywych wydłużenie/naprężenie są przedstawione na rys. 8. Jakkolwiek wartości ϵ_r niekompatybilizowanego kompozytu były mniejsze niż czystego PE-LD, to dodanie kompatybilizatora pozwoliło w przypadku kompozytu PE-LD/PE-MA/MMT 6 % uzyskać wartości zbliżone do wartości charakteryzującej PE-LD (odpowiednio ϵ_r 620 i 650 %, σ_r 13 i 14 MPa).

Pory kawitacyjne po odkształceniu próbki zostały zaobserwowane metodą SEM w niekompatybilizowanym kompozycie PE-LD/MMT 6 %, co przedstawia rys. 9. Zmniejszenie gęstości tego materiału po odkształceniu wynosi 4,4 %. Kompatybilizowane nanokompozyty nie wykazywały obecności porów kawitacyjnych po od-



Rys. 8. Zależności wydłużenie-napężenie zarejestrowane w przypadku PE-LD i jego kompozycji z MMT; oznaczenia krzywych jak na rys. 7 [26]

Fig. 8. Stress-elongation dependences of PE-LD and its composites with MMT. Curves denotations as in Fig. 7 [26]



Rys. 9. Mikrofotografia SEM powierzchni kompozycji PE-LD/MMT 6 % po odkształceniu

Fig. 9. SEM micrograph of PE-LD/MMT 6 % composite surface, after deformation

kształceniu, ani też zmiany gęstości. Zatem jeśli podczas deformacji dochodziło nawet do powstawania porów kawitacyjnych, to prawdopodobnie w dużym stopniu ulegały one zamykaniu podczas odkształcania i po usunięciu naprężenia.

Folie otrzymywane metodą rozdmuchiwania [27]

Stosując wylączarkę firmy Brabender z głowicą do wylączania i rozdmuchiwania folii z nanokompozytu PE-LD/PE-MA 3 %/MMT 6 % uzyskaliśmy rękaw foliowy stabilnej grubości w warunkach szybkości masowej

wyplywu 9,4 g/min z fliery o obwodzie 6,9 cm. Stosowaliśmy różne szybkości odbioru folii, co prowadziło do różnych stopni rozdmuchiwania w przedziale 1,5–5,6 i różnych stopni rozciągu w przedziale 16,1–28,1. Ogółem otrzymaliśmy 14 próbek folii różniących się parametrami rozdmuchiwania i rozciągu. Badania WAXD wykazały silną orientację kryształów płaszczyznami (200) prostopadle i (110) pod kątem 65° do kierunku wylączania w przypadku gdy stopień rozciągu był duży w stosunku do stopnia rozdmuchiwania (28:1,9). Nie wielka orientacja występowała natomiast w przypadku mniejszych stosunków, np. 16,1:4,2. W tak silnie zorientowanych foliach można oczekiwać ustawienia płytek MMT równolegle do powierzchni folii.

Przykłady naszych wyników omawianych tu badań właściwości mechanicznych zawiera tabela 1. Folie o stopniu rozciągu od 16 do 28 i stopniu rozdmuchiwania od 1,4 do 5,6 poddają się znacznej deformacji zarówno w kierunku wylączania, jak i poprzecznie do niego. Kompozycje o większym stopniu rozciągu i większym stopniu rozdmuchiwania wykazują zwiększoną wartość σ_r , do 16–20 MPa w kierunku wylączania, i anizotropię ϵ_r : 60–70 % w kierunku wylączania, natomiast 125–190 % w kierunku rozdmuchiwania. Istotnym walorem opracowanej kompozycji jest jej duża przezroczystość mimo zastosowania 6-proc. masowo napełnienia, co wynika z efektywnego rozwarstwienia MMT.

T a b e l a 1. Właściwości mechaniczne folii nanokompozytu PE-LD/PE-MA 12 %/MMT 6 % otrzymanych metodą rozdmuchiwania [27]

T a b l e 1. Mechanical properties of PE-LD/PE-MA 12 %/MMM 6 % nanocomposite film prepared by blow molding [27]

Stopień rozciągu	Stopień rozdmuchiwania	Grubość folii μm	Orientacja kierunku deformacji próbki w stosunku do kierunku wylączania folii	σ_r MPa	ϵ_r %
16,1	2,08	90–100	równoległe	12,5	310
			prostopadle	10,0	240
16,1	4,20	10–12	równoległe	10,0	270
			prostopadle	11,5	220
28,1	1,88	10–15	równoległe	18,0	66
			prostopadle	9,0	195
28,1	4,05	5–10	równoległe	16,0	75
			prostopadle	10,0	125

Właściwości otrzymanych metodą wylączania z rozdmuchiwaniem folii z kompatybilizowanych nanokompozytów PE-LD/MMT predestynują te folie do zastosowań na opakowania produktów, przede wszystkim żywności.

WNIOSKI

Scharakteryzowaliśmy wpływ procesu wytwarzania nanokompozytów polipropylen/MMT kompatybilizowanych polipropylenem szczepionym bezwodnikiem maleinowym na ich właściwości. Porównanie dwóch sposobów mieszania doprowadziło do wniosku, że wstępne mieszanie MMT z kompatybilizatorem jest czynnikiem ułatwiającym eksfoliację. Wykazaliśmy, że lepkość polimerów wynikająca z ciężaru cząsteczkowego stosowanych polimerów i temperatury mieszania jest istotnym czynnikiem wpływającym na eksfoliację MMT. Mianowicie, większa lepkość, umożliwiająca lepsze przenoszenie ścinania w procesie przetworstwa, ułatwia eksfoliację.

Ścinanie, oddziaływujące w procesach przetwarzania polimerów, wywiera ważny wpływ na krystalizację nanokompozytów o matrycy *i*-PP, gdyż powodując zintensyfikowanie zarodkowania sferolitów, prowadzi do skrócenia czasu krystalizacji i powstania struktury drobnosferolitycznej. Zjawisko wzmożonego zarodkowania zauważyliśmy również w nanokompozytach zawierających zaledwie 3 % mas. MMT, gdzie aktywność zarodkująca MMT jest w warunkach statycznych bardzo słaba. Nanokompozyty polipropylenowe, szybko chłodzone, wykazują dobrą zdolność do ulegania deformacji plastycznej.

Opisaliśmy również otrzymane przez nas nanokompozyty z MMT, których matrycę stanowi PE-LD. Są to materiały łatwo ulegające deformacji plastycznej, co łącznie z obserwowanymi z reguły w polimerowych nanokompozytach z MMT lepszymi właściwościami barierowymi czyni z nich interesujące materiały do opakowań. Nanokompozyty polietylenowe ze względu na silny stopień rozwarstwienia MMT i małe naprężenia na granicy plastyczności kryształów PE-LD nie wykazują kawitacji podczas odkształcania. Wytworzone techniką rozdmuchiwania folie poddają się wyraźnej deformacji w kierunku zarówno wytłaczania, jak i poprzecznym do niego. Folie o wyższym stopniu orientacji wykazują zwiększone naprężenie i anizotropię wydłużenia względnego przy zerwaniu.

Badania zostały sfinansowane przez CBMiM w Łodzi oraz Politechnikę Łódzką w ramach grantu KBN PBZ13/T08/99.

LITERATURA

- Otaigbe J. U., Barnes M. D., Fukui K., Sumpter B. G., Noid D. W.: *Adv. Polym. Sci.* 2001, **154**, 1.
- Casari W.: *Macromol. Rapid. Commun.* 2000, **21**, 705.
- Giannelis E. P.: *Adv. Mat.* 1996, **8**, 29.
- Biswas M., Sinha R. S.: *Adv. Polym. Sci.* 2001, **155**, 167.
- Manias E., Touny A., Wu L., Strawhecker K., Lu B., Chung T. C.: *Chem. Mater.* 2001, **13**, 3516.
- Hasegawa N., Okamoto H., Kato M., Tsukigase A.: *Macromol. Mater. Eng.* 2000, **280**, 76.
- Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A.: *Macromolecules* 1997, **30**, 6333.
- Maiti P., Nam P. H., Okamoto M., Hasegawa N., Usuki A.: *Macromolecules* 2002, **35**, 2042.
- Svoboda P., Zeng Ch., Wang H., Lee J., Tomasko D. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **85**, 1562.
- Xu W., Ge M., He P.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2002, **40**, 408.
- Ma J., Zhang S., Qi Z., Li G., Hu Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **83**, 1978.
- Pozsgay A., Frater T., Papp L., Sajo I., Pukanszky B.: *J. Macrom. Sci., Part B-Physics* 2002, **B41**, 1249.
- Oya A., Kurokawa Y., Yasuda H.: *J. Mater. Sci.* 2000, **35**, 1045.
- Jin Y. H., Park H. J., Im S. S., Kwak S. Y., Kwak S.: *Macromol. Rapid. Comm.* 2002, **23**, 135.
- Alexandre M., Dubois P., Sun T., Garces J. M., Jerome R.: *Polymer* 2002, **43**, 2123.
- Heineman J., Reichtert P., Thomann R., Mulhaupt R.: *Macromol. Rapid. Comm.* 1999, **20**, 423.
- Song L., Wang S. F., Chen Z. Y., Fan W. C.: *J. Mater. Chem.* 2002, **12**, 3152.
- Wang K. H., Choi M. H., Koo Ch. M., Choi Y. S., Chung I. J.: *Polymer* 2001, **42**, 9819.
- Gopakumar T. G., Lee J. A., Kontonopulu M., Parent J. S.: *Polymer* 2002, **43**, 5483.
- Wang K. H., Choi M. H., Koo Ch. M., Chung I. J., Jang M. Ch., Choi S. W., Song H. H.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2002, **40**, 1454.
- Morawiec J., Pawlak A., Slouf M., Galeski A., Piorkowska E.: *Polimery* 2004, **49**, 52.
- Pawlak A., Morawiec J., Galeski A., Piorkowska E.: dane nieopublikowane.
- Pawlak A., Morawiec J., Piorkowska E., Galeski A.: *Solid State Phenom.* 2003, **94**, 335.
- Ślusarski L., Bieliński D., Głab P., Pawlak A., Morawiec J., Galeski A., Piorkowska E.: *Archiwum Nauki o Materiałach* (w druku).
- Nowacki R., Monasse B., Piorkowska E., Galeski A., Haudin J. M.: *Polymer* (wysłane do druku).
- Morawiec J., Pawlak A., Galeski A., Piorkowska E., Krasnikowa N.: dane nieopublikowane.
- Morawiec J., Pawlak A., Galeski A., Piorkowska E.: dane nieopublikowane.