

## ***Polyolefin-matrix composites with modified halloysite nanotubes***

# **Kompozyty poliolefinowe napełnione modyfikowanymi nanorurkami haloizytowymi**

DOI: 10.15199/62.2015.12.7

*Halloysite nanotubes were modified with a dialkylamidamine lactate and used as filler (5% by mass) for low- and high-d. polyethylene and polypropylene matrices. The composites were studied for the elongation at break, tensile strength, melt flow index and impact strength. The addn. of modified halloysite resulted in increasing the elongation at break and impact strength of the composites when compared with addn. of nonmodified halloysite.*

Przeprowadzono badania wybranych mechanicznych oraz przetwórczych właściwości kompozytów na osnowie wybranych poliolefin (polietylenu małej i dużej gęstości oraz polipropylenu) napełnionych nanorurkami haloizytowymi modyfikowanymi mleczanem dialkilodiamidaminy wytworzonym na bazie surowców pochodzenia naturalnego. Zawartość haloizytu w kompozytach wynosiła 5% mas. Kompozyty wykazywały korzystniejsze właściwości wytrzymałościowe (wytrzymałość na zerwanie, wydłużenie względne przy zerwaniu, udarność) i przetwórcze (wskaźnik szybkości płynięcia) w porównaniu z kompozytami z niemodyfikowanymi nanorurkami haloizytowymi oraz nienapełnionymi poliolefinami.

Przemysł tworzyw sztucznych rozwija się nieprzerwanie od kilkudziesięciu lat, co powoduje, że materiały te stosowane są obecnie niemal w każdej dziedzinie życia. Prawie połowę światowego zapotrzebowania na tworzywa sztuczne stanowią od wielu lat poliolefiny, głównie polietylen (PE) (29%) i polipropylen (PP) (19%). Dominująca ich rola wynika z takich zalet, jak dostępność, niska cena, różnorodność właściwości fizykochemicznych oraz ekonomiczne i uniwersalne metody wytwarzania. Obecnie poliolefiny odgrywają istotną rolę w wielu sektorach gospodarki, m.in. w motoryzacji, przemyśle elektrycznym i elektronicznym, budownictwie, opakowaniach, a także produkcji urządzeń AGD oraz mebli<sup>1, 2</sup>.

Wciąż rosnące wymagania w stosunku do tworzyw sztucznych wymuszają opracowywanie nowoczesnych odmian materiałów poliolefinowych, zawierających różnego rodzaju dodatki. W ostatnich latach dużą popularnością cieszą się materiały polimerowe z udziałem nanonapełniaczy mineralnych<sup>3</sup>. Niewielki udział takiego nanonapełniacza (zwykle kilka procent masowych) może korzystnie wpłynąć na wybrane właściwości użytkowe materiałów polimerowych<sup>4-8</sup>. Badania dowodzą, że mogą one działać efektywnie jako środki zwiększające stabilność termiczną oraz odporność na działanie ognia wielu tworzyw sztucznych, w tym także poliolefin, takich jak PP<sup>9-11</sup>. Niewielka zawartość nanonapełniacza zwykle nie pogarsza podstawowych właściwości użytkowych tworzywa, takich jak właściwości mechaniczne lub przetwórcze, a bywa, że nawet je poprawia.

Wiadomo, że stopień rozproszenia nanonapełniaczy mineralnych w osnowie polimerowej ma decydujący wpływ na właściwości użytkowe



Mgr Katarzyna SZPILSKA w roku 2009 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Obecnie pracuje na stanowisku asystenta w Zakładzie Poliolefin w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia" w Kędzierzynie-Koźlu. Specjalność – kompozyty polimerowe na bazie poliolefin.

\* Autor do korespondencji:

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia", ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle, tel.: (77) 487-35-79, fax: (77) 487-30-60, e-mail: szpilska.k@icso.com.pl



Dr Stanisław KUDŁA w roku 1982 ukończył studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Po studiach podjął pracę zawodową w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia" w Kędzierzynie-Koźlu, gdzie pracuje do dnia dzisiejszego. W roku 1995 uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Jagiellońskiego. W ICSSO "Blachownia" jest zatrudniony na stanowisku adiunkta, pełniąc jednocześnie funkcję kierownika Zakładu Poliolefin. Specjalność – chemia, fizyko-chemia i technologia polimerów i tworzyw sztucznych.

kompozytów polimerowych z ich udziałem. Niestety, tego typu napelnia-cze wykazują znaczną tendencję do aglomeracji, co w konsekwencji pro-wadzi do uzyskania mikrokompozytów o pogorszonych właściwościach użytkowych względem bazowego polimeru. Stąd, przed wprowadzeniem do osnowy polimerowej nanonapelnia-cze mineralne często poddaje się dodatkowej modyfikacji różnymi związkami organicznymi w celu popra-wy ich mieszalności z polimerem, warunkującej odpowiednie rozproszenie w osnowie polimerowej i tym samym otrzymanie homogenicznego kompozytu o korzystnych właściwościach użytkowych<sup>12, 13</sup>.

Najpopularniejsze dodatki mineralne w postaci nano to glinokrze-miany, takie jak montmorylonit, a w ostatnim czasie także haloizyt. W odróżnieniu od pozostałych glinokrzemianów, haloizyt najczęściej występuje w formie rurek o średnicy 10–150 nm i długości ok. 2  $\mu$ m, które nazywa się nanorurkami haloizytowymi i coraz częściej postrzega jako znacznie tańszą oraz bardziej ekologiczną alternatywę dla wciąż bardzo drogich nanorurek węglowych<sup>4</sup>. Nanorurki haloizytowe wykazują wysoki współczynnik kształtu, który może korzystnie wpływać na wła-sciwości mechaniczne polimeru<sup>12</sup>. Dodatkowo, haloizyt wykazuje mniej hydrofilowy charakter w stosunku do innych glinokrzemianów, co z kolei powinno ułatwić jego mieszalność z polimerami niepolarnymi, takimi jak poliolefiny. Haloizyt wydobywany jest w Polsce w kopalni Dunino k. Legnicy, z jednego z największych złóż tego minerału na świecie. Krajowy haloizyt, w odróżnieniu od złóż zagranicznych, występuje w formie płytkowo-rurkowej<sup>9</sup>.

W procesach modyfikacji haloizytu najczęściej wykorzystuje się czwartorzędowe sole alkiloamoniowe<sup>14</sup> lub związki organosilanowe<sup>15</sup>. Dotychczas przeprowadzone badania właściwości mechanicznych kom-pozytów z haloizytem, szczególnie modyfikowanym, na osnowie róż-nych polimerów, w tym także na osnowie poliolefinowej zwykle wyka-zują poprawę właściwości mechanicznych (m.in. uduerności, właściwości wytrzymałościowych przy zginaniu i rozciąganiu)<sup>15–18</sup>. Haloizyt, oprócz potencjalnych zastosowań w ceramice, chemii lub kosmetyce, wydaje się być zatem obiecującym napelnia-czem polimerowym, pozwalającym na uzyskanie nowych i użytecznych tworzyw sztucznych.

Celem pracy było określenie wpływu modyfikacji haloizytu prowa-dzonej z zastosowaniem mleczanu dialkylodiamidoaminy, wytworzo-nego na bazie surowców pochodzenia naturalnego, na wybrane wła-sciwości użytkowe trzech poliolefin: polietylenu małej (PE-LD) i dużej gęstości (PE-HD) oraz polipropylenu (PP). Badano wskaźnik szybkości płynięcia, wytrzymałość przy rozciąganiu, wydłużenie względne przy zerwaniu oraz uduerność, zarówno otrzymanych kompozytów z niemodyfikowanym, jak i modyfikowanym haloizytem, a dla porów-nania także samych polimerów stosowanych jako osnowy.

## Część doświadczalna

### Surowce

Polimery bazowe: PE-LD prod. Basell Orlen Polyolefins sp. z o.o., nazwa handlowa Malen E FGNX 23 D022, wskaźnik szybkości płynięcia 2 g/10 min, gęstość 0,921 g/cm<sup>3</sup> (190°C/2,16 kg); PE-HD prod. Basell Orlen Polyolefins sp. z o.o., Purell ACP 6541 A, wskaźnik szybkości płynięcia 1,45 g/10 min (190°C/2,16 kg), gęstość 0,954 g/cm<sup>3</sup>; PP prod. Basell Orlen Polyolefins sp. z o.o., nazwa handlowa Moplen 400R, wskaźnik szybkości płynięcia 25 g/10 min (230°C/2,16 kg),

gęstość 0,9 g/cm<sup>3</sup>. W roli mineralnego nanonapelnia-cza kompozytów zastosowano haloizyt, dostawca Sigma-Aldrich, nazwa handlowa Halloysite Nanoclay, średnica rurek 30–70 nm. Procesy modyfikacji haloizytu prowadzono mleczanem dialkylodiamidoaminy stearynowej (roztwór wodny o stężeniu 15%), produkt własny ICSO.

## Metodyka badań

### Modyfikacja haloizytu

Zawiesinę haloizytu w wodzie mieszano na mieszadle magnetycznym z 15-proc. roztworem związku modyfikującego w temp. ok. 70°C przez 2 h. Osad modyfikowanego haloizytu odwirowano, suszono w suszarce próżniowej w temp. 100°C przez 24 h, a następnie mielono do postaci proszku i przesiewano przez sito laboratoryjne o wielkości oczek 0,07 mm.

### Otrzymywanie kompozytów

We wszystkich badanych kompozytach stężenie haloizytu, zarówno niemodyfikowanego, jak i modyfikowanego, wyniosło 5% mas. Badane kompozyty sporządzano, stosując laboratoryjny reomikser PolyLab QC z ogrzewaną elektrycznie komorą Rheomix 600 firmy Haake, a następnie prasowano w prasie laboratoryjnej w temp. 180–190°C do postaci płytek o wymiarach 150 × 150 mm i grubości 2 mm (do badań uduerności przygotowano płytki o grubości 4 mm). Z tak przygotowanych płytek wycinano odpowiednie kształtki do badań. W celach porów-nawczych wykonano również analogiczne pomiary dla samych poli-merów bazowych poddanych takim samym warunkom przetwarzania. Niemodyfikowany haloizyt oznaczono symbolem H, a modyfikowany HM. Parametry procesu homogenizacji kompozytów na osnowie trzech wybranych poliolefin zamieszczono w tabeli 1.

Table 1. Parameters of homogenization process of polyolefine composites

Tabela 1. Parametry procesu homogenizacji kompozytów poliolefinowych

Symbole prób	Temperatura, °C	Obroty, rpm	Czas, min
PE-LD PE-LD-H PE-LD-HM	130	30	15
PE-HD PE-HD-H PE-HD-HM	160		
PP PP-H PP-HM	180		

### Badania właściwości kompozytów

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) oznaczano za pomo-cą plastometru obciążnikowego firmy Zwick (typ BMF-001), zgodnie z normą<sup>19</sup>, w określonych tam warunkach temperatury i obciążenia (230°C/2,16 kg dla PP oraz 190°C/2,16 kg dla polietylenów).

Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie względne przy zerwaniu oznaczano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Instron 33R na pod-stawie norm<sup>20, 21</sup>. Odpowiednie kształtki do badań wycinano z wcześniej przygotowanych płytek. Badania wykonywano w pięciu powtórzeniach.

Uduerność badano metodą Charpy'ego (dla PE) oraz Izoda (dla PP) przy użyciu młota wahadłowego (HIT50, Zwick/Roell, 2011) na podstawie normy<sup>22</sup>. Kształtki PE do badań przygotowano metodą prasowania i z przygotowanych wyprasek wycinano po 5 szt. kształtek (bez karbu) do badań. W przypadku PP kształtki (z karbem) przygotowano metodą wtrysku (temp. cylindra 210°C, temp. formy 60°C).

Morfologię haloizytu przed i po procesie modyfikacji badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM, Hitachi TM 3000), stosując powiększenie 1000×.



Prof. dr hab. inż. Krystyna CZAJA w roku 1970 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Stopnie naukowe uzyskała na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej: dr (1977) oraz dr hab. nauk chemicznych (1992). Tytuł naukowy profesora nauk chemicznych otrzymała w roku 2002. Pracuje w Instytucie Chemii Uniwersytetu Opolskiego na stanowisku profesora zwyczajnego, jest kierownikiem Katedry Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów. Specjalność – chemia i technologia polimerów, głównie poliolefin.

## Wyniki badań i ich omówienie

### Struktura mikroskopowa haloizytu

Na rys. 1 przedstawiono fotografie SEM haloizytu niemodyfikowanego, a na rys. 2 haloizytu modyfikowanego. Zgodnie z oczekiwaniami, modyfikowane rurki haloizytowe były mniej zaglomerowane, co w efekcie ułatwiło ich odpowiednie rozproszenie w osnowie poliolefinowej i tym samym uzyskanie homogenicznych kompozytów o korzystnych właściwościach mechanicznych.

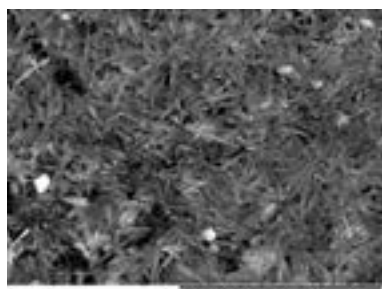


Fig. 1. SEM image of unmodified haloisite

Rys. 1. Fotografia SEM haloizytu niemodyfikowanego

### Właściwości przetwórcze i mechaniczne otrzymanych kompozytów

Wartości MFR uzyskane zarówno dla otrzymanych kompozytów, jak i polimerów bazowych zestawiono w tabeli 2. Otrzymane kompozyty na osnowie poliolefin z niemodyfikowanym haloizytem wykazywały wartości MFR zbliżone do wyjściowych polimerów. Z kolei te same kompozyty z modyfikowanym haloizytem



Fig. 2. SEM image of modified haloisite

Rys. 2. Fotografia SEM haloizytu modyfikowanego

wykazywały nieco wyższe wartości MFR, co było szczególnie widoczne w przypadku kompozytów na osnowie PP o symbolu PP-HM (tabela 2).

Wszystkie otrzymane kompozyty, zarówno z niemodyfikowanym, jak i modyfikowanym haloizytem, wykazywały wytrzymałość na rozciąganie zbliżoną do wyjściowych polimerów. Różnice obserwowano w przypadku wydłużenia względnego przy zerwaniu poszczególnych kompozytów i polimerów bazowych. Kompozyty z niemodyfikowanym haloizytem wykazywały mniejsze wydłużenia względne przy zerwaniu w stosunku do polimerów wyjściowych. Szczególnie radykalne zmniejszenie wydłużenia względnego (ok. 60%) względem wyjściowego polimeru nastąpiło w przypadku kompozytów na osnowie PE-HD, zarówno z niemodyfikowanym, jak i modyfikowanym haloizytem. Kompozyty z modyfikowanym haloizytem na osnowie PE-LD wykazywały zbliżone wydłużenia względne w porównaniu z nienapełnionym PE-LD. Z kolei po wprowadzeniu modyfikowanego haloizytu do osnowy PP nastąpił niemal 100-proc. wzrost wydłużenia względnego w porównaniu z odpowiednią wielkością dla wyjściowego polimeru.

Wszystkie uzyskane kompozyty zarówno z niemodyfikowanym, jak i modyfikowanym haloizytem wykazywały wyższe wartości udarności w stosunku do wyjściowych poliolefin. Znaczny wzrost udarności nastąpił w przypadku kompozytów z modyfikowanym haloizytem na osnowie PP (ok. 50%) oraz PE-HD (ok. 30%).

### Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań wstępnych potwierdziły, że modyfikacja haloizytu jest bardzo ważnym czynnikiem wpływającym korzystnie zarówno na morfologię samego haloizytu, jak i właściwości użytkowe kompozytów poliolefinowych z jego udziałem. Uzyskane wyniki pozwalają przypuszczać, że modyfikowane nanorurki haloizytowe nie ulegają aglomeracji i mogą być równomiernie rozproszone w osnowie poliolefin. Najkorzystniejszy wpływ modyfikacji

Table 2. The mechanical and processing properties of the composites and unfilled polyolefines

Tabela 2. Właściwości wytrzymałościowe i przetwórcze kompozytów oraz polimerów bazowych

Symbol próby	Masowy wskaźnik szybkości płynięcia, g/10 min	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Udarność, kJ/m <sup>2</sup>
PELD	2,4 ± 0,03	15 ± 0,5	600 ± 10	45,1 ± 4,3
PELD-H	2,1 ± 0,03	12 ± 0,1	500 ± 30	53,7 ± 5,7
PELD-HM	2,5 ± 0,04	14 ± 0,1	600 ± 27	50,9 ± 4,9
PEHD	1,2 ± 0,06	25 ± 1	689 ± 144	74,5 ± 6,6
PEHD-H	1,3 ± 0,01	24 ± 0,3	230 ± 43	84,6 ± 13,2
PEHD-HM	1,4 ± 0,01	25 ± 0,7	260 ± 55	99,6 ± 8,1
PP	20,9 ± 0,44	33 ± 1	10 ± 6	2
PP-H	19,0 ± 0,06	32 ± 2	6 ± 4	2,6
PP-HM	24,3 ± 1,32	33 ± 0,5	19 ± 4	4,2

haloizytu obserwowano w przypadku PP, a mniejszy dla PE. Ponadto wydaje się, że zastosowany związek modyfikujący na bazie surowców pochodzenia naturalnego z długimi łańcuchami węglowodorowymi i wbudowanymi grupami polarnymi wykazuje efekt uplastyczniający. Stąd w modyfikowanych nim nanorurkach haloizytowych może pełnić także funkcję środka kompatybilizującego (sprzęgającego) na granicy faz haloizyt-osnowa poliolefinowa.

Przeprowadzone wstępne badania pozwalają przypuszczać, że nanorurki haloizytowe mogą być obiecującymi napełniaczami poliolefin, pozwalającymi na uzyskanie nowych i użytecznych materiałów. Z tego powodu przewidziane jest prowadzenie dalszych badań, których celem będzie zarówno optymalizacja procesu modyfikacji haloizytu, składu oraz sposobu i warunków procesu wytwarzania kompozytów napełnionych niemodyfikowanym i modyfikowanym haloizytem. Oprócz badań właściwości mechanicznych, przewidziany jest także szeroki zakres badań stopnia palności oraz odporności termicznej tak uzyskanych kompozytów.

Otrzymano: 07-01-2015

### LITERATURA

1. <http://www.plasticeurope.pl>, dostęp 15 grudnia 2014 r.
2. Tworzywa sztuczne – fakty 2011. Analiza produkcji, zapotrzebowania oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie w roku 2010. PlasticEurope.
3. M. Alexandre, P. Dubois, *Mat. Sci. Eng.* 2000, **28**, 1.
4. M. Du, B. Guo, D. Jia, *Polym. Int.* 2010, **59**, 574.
5. A. Szczygielska, J. Kijeński, *Kompozyty* 2010, **10**, nr 2. 181.
6. S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, *Prog. Polym. Sci.* 2008, **33**, 1119.
7. H. Hedayati, A. Arefaz, *Polym. Test.* 2009, **28**, 128.
8. G. Choudalakis, A.D. Gotsis, *Eur. Polym. J.* 2009, **45**, 967.
9. M. Du, B. Guo, D. Jia, E. *Polym. J.* 2006, **42**, 1362.
10. B. Lecouvet, M. Sclavons, S. Bourbigot i in., *Polymer* 2011, **52**, 4284.
11. B. Lecouvet, S. Baurbigot, M. Sclavons i in., *Polym. Degrad. Stab.* 2012, **97**, 1745.
12. M. Liu, B. Guo, M. Du i in., *J. Polym. Res.* 2008, **15**, 205.
13. J.J. Tunney, C. Detellier, *Chem. Mater.* 1993, **5**, 747.
14. N. Ning, Q. Yin, F. Luo i in., *Polymer* 2007, **48**, 7374.
15. P. Yuan, P.D. Southon, S. Liu i in., *J. Physic. Chem. C* 2008, **112**, 15742.
16. M. Liu, B. Guo, Y. Lei i in., *Appl. Surf. Sci.* 2009, **255**, 4961.
17. M.L. Du, B.C. Guo, X.J. Cai i in., *e-Polymer* 2008, **130**, 1.
18. K. Prashantha, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, *Polym. Lett.* 2011, **5**, 295.
19. PN-EN ISO 1133:2006, *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) tworzyw termoplastycznych.*
20. PN-EN ISO 527-1:2012, *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Część 1. Zasady ogólne.*
21. PN-EN ISO 527-2:2012, *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Część 2. Warunki badań tworzyw sztucznych przeznaczonych do prasowania, wtrysku i wytłaczania.*
22. PN-81/C-89029, *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie udarności metodą Charpy.*