https://doi.org/10.62753/ctp.2004.17.1.0

Jolanta Janik[1]
Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

WŁAŚCIWOŚCI I STRUKTURA KOMPOZYTÓW POLIPROPYLEN/KRZEMIAN WARSTWOWY

Artykuł ten dotyczy badań nad możliwością wytwarzania nanokompozytów termoplastycznych z udziałem proszkowego napełniacza nieorganicznego. Badania nad kompozytami polipropylenu (PP) - jako osnowy z krzemianem warstwowym, w postaci organicznie modyfikowanego bentonitu (OB) - jako napełniacza, prowadzone były w kierunku optymalizacji parametrów technologicznych ich wytwarzania, jak i badania właściwości mechanicznych, termicznych oraz struktury morfologicznej. Omawiane kompozyty wytwarzano z wykorzystaniem wytłaczarki dwuślimakowej, współbieżnej. Zbadano zmianę właściwości kompozytów PP/bentonit, przy różnym udziale wagowym napełniacza w zakresie: 10, 15 i 20% wag., jak i wpływu dodatku kompatybilizującego, w postaci polipropylenu naszczepionego bezwodnikiem maleinowym - PP-g-MA (PB 3002 i Exxelor), na ich właściwości. Dodatek bentonitu (10, 15 i 20% wag.) do polipropylenu obniża σ_M i σ_{fM} (rys. rys. 1 i 3), natomiast podwyższa E_t i E_f (rys. rys. 2 i 4) w porównaniu do samego PP. Kompozyty PP/bentonit są kruche, o czym świadczy spadek udarności i wydłużenia przy zerwaniu (rys. rys. 5 i 6). Otrzymane kompatybilizowane kompozycje polipropylenu z bentonitem wykazywały znacznie wyższe właściwości mechaniczne i termiczne niż czysty PP. Dodatek kompatybilizatora do kompozycji PP/bentonit podwyższa właściwości mechaniczne, takie jak: E_t, E_f, σ_{fM} (rys. rys. 2-4). Polybond 3002 w większym stopniu poprawia te właściwości niż Exxelor. Najlepsze właściwości wykazuje kompozyt PP/20%OB/PB3002. Szczególnie znaczna jest poprawa właściwości przy zginaniu (o 87% E_f i o 60% σ_{fm} dla PP/20%OB/PB3002 w porównaniu do samego PP), co świadczy o anizotropii struktury. Badania DMTA wykazały, że kompozycje PP/20%OB, PP/20%OB/PB3002 i PP/20%OB/Exxelor charakteryzują się znacznie wyższymi wartościami modułów zachowawczych E' w porównaniu do czystego PP (rys. 7), przy czym kompozyt z udziałem PB 3002 posiada wartości najwyższe w całym temperaturowym zakresie pomiaru; dodatek napełniacza do PP znacznie obniżył temperaturę zeszklenia polipropylenu (rys. 8, tab. 1). Kompozyty kompatybilizowane są również odporniejsze termicznie niż sam PP, co wykazały badania TG i DTG (rys. 9, tab. 2). Na podstawie obserwacji mikrostruktury (SEM) (rys. rys. 10 i 11) można stwierdzić, że Polybond 3002 spełnił rolę kompatybilizatora, ujednorodnił dyspersję bentonitu, zmniejszając jednocześnie wielkość jego cząstek w matrycy polipropylenowej.

Słowa kluczowe: nanokompozyty polimerowe, kompozyty, polipropylen, bentonit, krzemian warstwowy, kompatybilizator

PROPERTIES AND STRUCTURE OF COMPOSITES POLYPROPYLENE/CLAY

This paper presents of research on possibility producing of thermoplastics nanocomposites with inorganic filler. Composites of polypropylene (PP-matrix) with clay-organic modified bentonite (filler) under the direction of optimisation technological parameters their produce and their properties was studied. The effect of commercial compatibilizers like graft polypropylene of maleic anhydrite (PP-g-MA) on composites PP/clay properties (static mechanical properties, thermal properties and structure) was investigated. The concentration of bentonite (OB) in the composites in a range 10, 15 and 20 wt.% was kept. The composites using a two-screw, corotating extruder were compounded. The research show that tensile strength σ_M and flexural strength σ_{fM} of composites PP/clay (10, 15, 20 wt.%) clay are lower than for PP (Figs. 1, 3) and modulus of elasticity at tensile E_t and modulus of elasticity at bending E_f are higher than PP (Figs. 2, 4). Composite PP/clay are brittle, what was related with decreasing of elongation at break ε_B and Charpy notched a_n in comparison with PP (Figs. 5 i 6). Addition of compatibilizing agents (PP-g-MA: PB 3002 and Exxelor) to PP/clay improves considerably mechanical properties in comparison with PP, but with PB 3002 increase is higher than with Exxelor. For example composite PP/20%OB/PB3002 demonstrate higher E_f (about 87%) and σ_{fM} (about 60%) than PP. Composites PP/20%OB and with compatibilizing agents characteristics higher bending modulus E' (DMTA) than PP (Fig. 7), and composites with PB 3002 demonstrate the highest values E'. Composite PP/clay characteristics lower glass temperature then PP (Fig. 8, Tab. 1). TG and DTG research (Fig. 9, Tab. 2) demonstrate improve thermal resistance of PP after addition of compatibilizers. Compatybilizing composites demonstrate higher thermal resistance than PP (Fig. 9). SEM pictures show (Figs. 10 and 11), that PB 3002 is a good compatibilizer, in composites PP/clay improve dispersion and reduce the size particle of filler (bentonite) in PP matrix.

Key words: polymer nanocomposite, composite, polypropylene, clay, bentonite, compatibilizer

WPROWADZENIE

Kompozyty termoplastyczne charakteryzuje stale rosnąca dynamika na rynku tworzyw sztucznych, do czego przyczynia się postęp w dziedzinie matryc polimerowych, jak i napełniaczy oraz technik przetwórczych. Z grupy tworzyw termoplastycznych stosowanych do produkcji kompozytów wykorzystuje się przede wszystkim poliamidy, polipropylen, a także poliwęglany i poliestry termoplastyczne [1].

Polipropylen PP jest materiałem masowego użytku. Główne kierunki zapotrzebowania na PP (samego, jak

[1] dr inż.

i w postaci kompozytów) dotyczą opakowań konsumpcyjnych i przemysłowych oraz części maszyn i urządzeń, zwłaszcza samochodów i urządzeń elektronicznych, a także wyrobów w postaci włókien, folii dwuosiowo orientowanych [10]. Obecnie trwają również badania nad otrzymywaniem nanokompozytów PP [2-9, 11]. Przykładowo koncern General Motors (USA) w 2002 roku wprowadził w dużej skali przemysłowej nanokompozyty PP/krzemian warstwowy na zewnętrzne elementy karoserii samochodowych. Stanowi to pierwsze przyjęcie nanokompozytów w produkcji wielkotonażowej dużych elementów konstrukcyjnych [11]. Przewiduje się, że najszersze stosowanie w tej dziedzinie będą miały nanokompozyty z PP. Jego szerokie wykorzystanie wiąże się z bardzo dobrymi właściwościami samego PP, jego stosunkowo niską ceną, opracowanymi również niedrogimi technologiami wytwarzania oraz łatwością przetwórczą PP i jego kompozytów [11]. Potencjalne zastosowania produktów nanotechnologii są praktycznie nieograniczone. Już otrzymuje się nanomateriały o znacznie polepszonych właściwościach mechanicznych, termicznych, właściwościach barierowych czy elektrycznych. Przewiduje się, że w przyszłości materiały takie spowodują wzrost precyzji wykonania urządzeń oraz niezawodności i szybkości ich działania [9].

Od kilku lat prowadzone są w wielu ośrodkach badawczych intensywne prace nad otrzymywaniem kompozytów o wymiarach struktur w przedziale od 1 do 100 nm, określanych mianem nanokompozytów [9]. Jako nanonapełniacz stosuje się: krzemiany warstwowe - głównie montmorillonit (składnik bentonitu), krzemionki, fulereny i rurki fulerenowe (tzw. nanorurki), metale, różnego rodzaju związki nieorganiczne czy gazy (w tzw. nanopiankach polimerowych) [9, 13]. Dodatek niewielkiej ilości nanonapełniacza (od 2 do 10%) znacznie polepsza właściwości takich kompozytów: wysoka wytrzymałość mechaniczna, zwiększona odporność na płomień, stabilność termiczna, poprawione właściwości barierowe (niska gazoprzepuszczalność) [3-9, 13]. W tradycyjnych kompozytach takie poprawy właściwości są osiągane przy wyższym stopniu napełnienia rzędu 30÷50%.

Najprostszą metodą otrzymywania nanokompozytów PP/krzemiany warstwowe jest metoda mieszania PP i krzemianu w stopie w mieszarkach zamkniętych (ang. melt blending) lub wytłaczarkach (ang. melt extrusion) [2-8]. Tworzenie nanokompozytów jest uzależnione od termodynamicznego oddziaływania polimeru i krzemianu warstwowego [3, 7]. Montmorillonit jest zbyt hydrofilowy, aby być kompatybilny z większością polimerów, a zwłaszcza z PP, który jest niepolarny [3, 9]. Należy więc MMT hydrofobizować przez na przykład reakcję wymiany kationu sodowego (znajdującego się w przestrzeni międzypakietowej krzemianu) na alkiloamoniowy [3, 4, 6, 8]. Zazwyczaj są to protonowane alifatyczne aminy o dłuższych łańcuchach węglowodorowych. Reichert i in. [4] wykazali, że aby wytworzyć nanokompozyt PP, łańcuch alifatyczny aminy użytej do modyfikacji MMT musi zawierać więcej niż 8 atomów C. Najlepsze rezultaty daje modyfikacja aminami C_{18} i C_{16}. Modyfikacja zwiększa odstęp międzywarstwowy i ułatwia interkalację polimeru (wnikanie polimeru między równoległe warstwy minerału). Ponieważ PP nie zawiera grup polarnych, tworzenie nanokompozytów PP nie byłoby wykonalne nawet przy zastosowaniu o-MMT (organicznego MMT) [3, 4]. Interkalacja PP między warstwy zachodzi tylko i wyłącznie w obec-ności kompatybilizatora [2]. Najczęściej stosuje się polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym PP-g-MA [3-8], który charakteryzuje się dobrą adhezją do napełniacza. Dodatek kompatybilizatora poprawia wzajemne oddziaływania napełniacz/polimer, co jest korzystne termodynamicznie [7]. Jak podaje Kawasumi [8], siła napędowa interkalacji jest powodowana wiązaniem wodorowym między bezwodnikiem maleinowym w PP-g-MA a grupami hydroksylowymi w MMT. Na właściwości nanokompozytów PP wpływa rodzaj użytych kompatybilizatorów [4, 8], które różnią się zawartością bezwodnika maleinowego. Przy wysokiej zawartości bezwodnika maleinowego w PP-g-MA pogorszeniu ulega udarność oraz mogą wystąpić problemy kompatybilności z PP.

Reichert i in. [4, 5] otrzymali nanokompozyty w ten sposób, że najpierw sporządzono w mieszarce bębnowej przedmieszkę PP, o-MMT i stabilizatora, którą następnie wytłaczano w dwuślimakowej wytłaczarce z dodatkiem 20% wag. PP-g-MA. Temperatura wytłaczania wynosiła 190÷230°C, przy prędkości ślimaków 300 obr/min, a stosunek długości ślimaka do jego średnicy L/D = 25. Nanokompozyty również otrzymano w mieszarkach okresowych typu Brabender [3, 8].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badania nad otrzymywaniem i właściwościami kompozytów PP/bentonit obejmowały badania wstępne związane z optymalizacją parametrów technologicznych ich wytwarzania przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej, współbieżnej (dobór obrotów ślimaków i temperatury), z opracowaniem składu kompozytów (udział i rodzaj napełniacza proszkowego i PP) oraz sposobu ich wytwarzania (przygotowanie surowców, kolejność łączenia-mieszania składników) [12]. Poniższe wyniki przedstawiają badania nad wybranymi kompozytami PP/bentonit.

Materiały

Do przygotowania kompozytów wykorzystano surowce krajowe: polipropylen Malen P z zakładów PKN ORLEN S.A. w Płocku; bentonit aktywowany (modyfikowany aminą C_{18} - w artykule symbol OB) z Zakładu Górniczo-Metalowego „Zębiec” w Starachowicach;

zawartość montmorillonitu min. 80%; uziarnienie ≤ 0,045 mm. Badania przeprowadzone w Instytucie Polimerów Politechniki Szczecińskiej wykazały, że organobentonit zawiera ok. 62% części nieorganicznych, resztę stanowi woda i organiczna modyfikacja. Zawartość części nieorganicznych została wyznaczona na podstawie badań termograwimetrycznych. Kompatybilizatorami były produkty firmy Exxelor Co. w postaci polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym (PP-g-MA), zawartość bezwodnika maleinowego podana przez producenta: 0,4% (symbol Exxelor) i 1,3% (symbol PB 3002).

Przygotowanie kompozytów

Przy użyciu dwuślimakowej, współbieżnej wytłaczarki o L/D = 32 firmy Mapre, przy 200 obr/min, mieszając w stopie składniki (profil temperaturowy 120/180/200/210/210/210/210/210°C), wytworzono kompozyty PP z udziałem 10, 15 i 20% wag. organobentonitu oraz analogiczne układy kompatybilizowane z udziałem PB 3002 i Exxelor.

Kształtki do badań właściwości mechanicznych (znormalizowane wg PN-EN ISO 178, PN-EN ISO 527-1,2) i termicznych przygotowano metodą wtryskiwania (temperatura stopu kompozycji - 210°C, temperatura formy wtryskarki - 30°C) przy użyciu wtryskarki ślimakowej BOY 15S.

Metodyka badań

Badania otrzymanych kompozytów obejmowały określenie właściwości mechanicznych, termicznych oraz obserwację mikrostruktury.

Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu i zginaniu badano w temperaturze pokojowej (wg PN - EN ISO 527 oraz PN-EN ISO 178) przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron, model 4206: wytrzymałość na rozciąganie (σ_M) i zginanie (σ_{fM}), moduł sprężystości przy rozciąganiu (E_t) i zginaniu (E_f), wydłużenie przy zerwaniu (ε_B). Udarność bez karbu (a_n w 20°C) badano przy użyciu młota Charpy'ego (wg PN 81/C-89029).

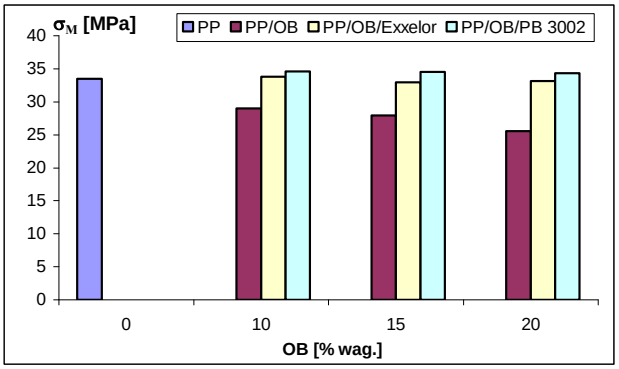
Dynamiczno-mechaniczną analizę termiczną przeprowadzono przy użyciu aparatu DMTA Mk II firmy Polymer Laboratories. Próbki o wymiarach 40 x 10 x 2 mm poddano sinusoidalnie zmiennemu obciążeniu, przy trójpunktowym zginaniu o częstotliwości 1 Hz i szybkości narastania temperatury 3°C/min w zakresie od –50 do 120°C. Zarejestrowano przebieg zmian E' oraz tgδ w funkcji temperatury. Z przebiegu zależności tg$\delta = f(T)$ wyznaczono temperaturę zeszklenia T_g (przyjmowane jako maksima na krzywej) badanych kompozytów.

Analizę termiczną metodą termograwimetrii TG i termograwimetrii różniczkowej DTG (opartą na pomiarze zmiany masy próbki w funkcji temperatury i czasu) przeprowadzono przy użyciu derywatografu firmy MOM Budapest.

Obserwacje mikrostruktury przygotowanych kompozytów, w postaci przekrojów poprzecznych beleczek złamanych w atmosferze ciekłego azotu, przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) firmy Jeol typ JSM-6100.

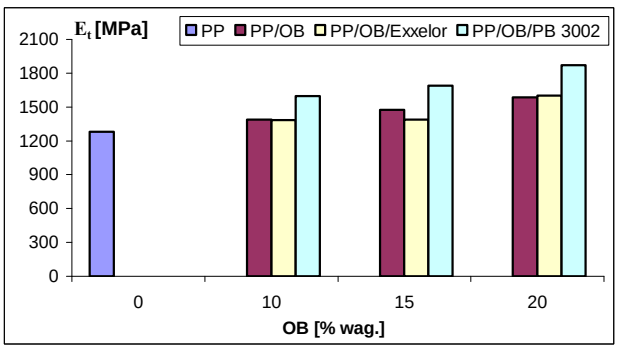
WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE

Wyniki badań wytrzymałościowych przy rozciąganiu, zginaniu oraz udarność kompozytów PP/bentonit i PP/bentonit/kompatybilizator przedstawiono na rysunkach 1-6. Błąd pomiarowy - odchylenie standardowe - dla wszystkich prezentowanych wyników nie przekraczał 5%.



Rys. 1. Wytrzymałość na rozciąganie, σ_M, PP i kompozytów PP/bentonit/kompatybilizator

Fig. 1. Tensile strenght, σ_M, for PP and composites PP/clay/compatibilizer

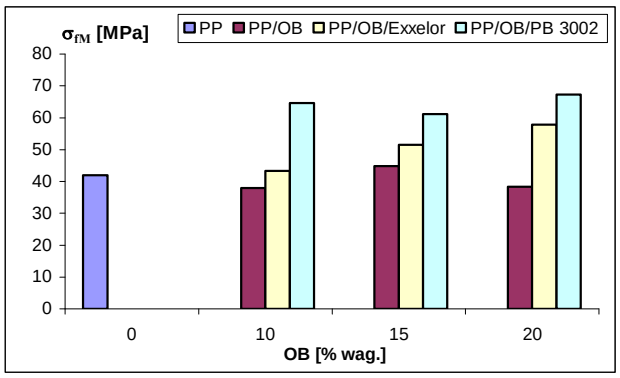


Rys. 2. Moduł sprężystości przy rozciąganiu, E_t, PP i kompozytów PP/bentonit/kompatybilizator

Fig. 2. Modulus of elasticity at tensile, E_t, for PP and composites PP/clay/compatibilizer

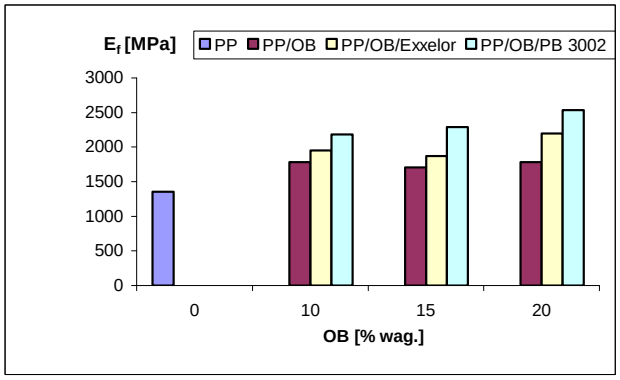
Dodatek kompatybilizatorów do kompozytów PP/(10, 15, 20% bentonitu) nie wpłynął na zmianę wytrzymałości na rozciąganie tych układów (rys. 1), podwyższył natomiast znacznie, wraz ze wzrostem udziału napełniacza, ich wytrzymałość na zginanie (rys. 3) oraz moduły sprężystości przy rozciąganiu i zginaniu (rys. rys. 2 i 4), w porównaniu do niekompatybilizowanych

układów. Porównując wpływ obu badanych kompatybilizatorów, stwierdzono, że dodatek Polybondu 3002 znacznie lepiej poprawia te właściwości niż zastosowany Exxelor. Najwyższe wartości E_t, σ_{fM} i E_f, w porównaniu z czystym PP, wykazują kompozyty PP/20%OB/PB3002, poprawiając je odpowiednio o 46, 60 i 87% (rys. rys. 2-4).



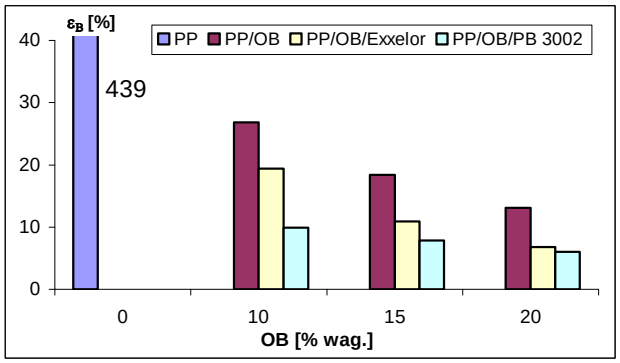
Rys. 3. Wytrzymałość na zginanie, σ_{fM}, PP i kompozytów PP/bentonit/kompatybilizator

Fig. 3. Flexular strength, σ_{fM}, for PP and composites PP/clay/compatibilizer



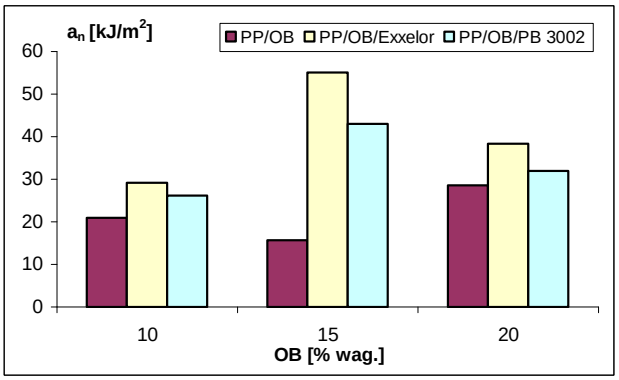
Rys. 4. Moduł sprężystości przy zginaniu, E_f, PP i kompozytów PP/bentonit/kompatybilizator

Fig. 4. Modulus of elasticity at bending, E_f, for PP and composites PP/clay/compatibilizer



Rys. 5. Wydłużenie przy zerwaniu, ε_B, PP i kompozytów PP/bentonit/kompatybilizator

Fig. 5. Elongation at break, ε_B, for PP and composites PP/clay/ compatibilizer



Rys. 6. Udarność, a_n, PP i kompozytów PP/bentonit/kompatybilizator (PP nie pęka)

Fig. 6. Impact strenght, a_n, for PP and composites PP/clay/compatibilizer (PP unbreakable)

Spadek wydłużenia kompozytów w porównaniu do czystego PP spowodowany dodatkiem 10, 15 i 20% bentonitu do PP świadczy, że kompozyty PP/bentonit są kruche (rys. 5), co również potwierdza spadek ich udarności (rys. 6). Kompatybilizacja tych układów uelastycznia je, podwyższając ich udarność w porównaniu do układów niekompatybilizowanych PP/OB, przy czym Exxelor bardziej poprawia udarność niż PB 3002.

Na podstawie prezentowanych wyników badań nie można jednoznacznie stwierdzić, dlaczego kompatybilizatory PB 3002 i Exxelor wykazują tak różne wpływy na właściwości badanych kompozytów. Aby podjąć próbę wyjaśniania mechanizmu działania i wpływu ilościowego udziału samego bezwodnika maleinowego, występującego w stosowanych kompatybilizatorch PP-g-MA, na strukturę i właściwości badanych kompozytów, należałoby przeprowadzić dokładniejszą analizę tych układów z możliwością oceny procesów chemicznych, zachodzących podczas wytwarzania tych kompozycji (np. ewentualnie częściowe sieciowanie).

BADANIA DMTA

Wyniki badań DMTA przedstawiono na wykresach E' = f(T) (rys. 7) i tgδ = $f(T)$ (rys. 8). Badania przeprowadzone dla wybranych kompozytów wykazały, że dodatek 20% bentonitu do PP, jak i kompatybilizacja tego układu (PP/20%OB) znacznie podwyższa, w porównaniu do czystego PP, wartość modułu zachowawczego E' (rys. 7), przy czym kompozyt z udziałem PB 3002 wykazuje wartości najwyższe E' w całym zakresie temperaturowym pomiaru.

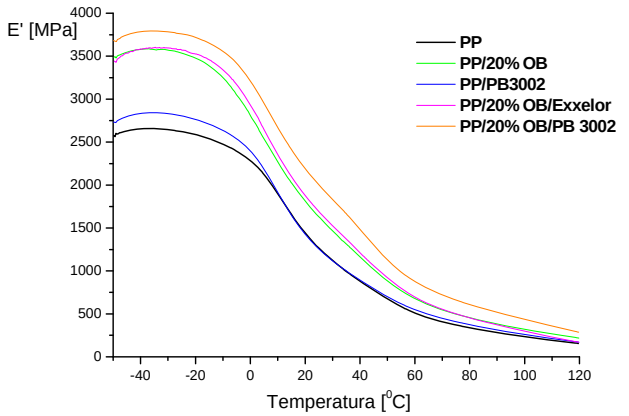
Z wykresu zależności tgδ = $f(T)$ (rys. 8) odczytano temperatury zeszklenia T_g kompozytów, odpowiadające maksimum tych krzywych (tab. 1).

Dodatek bentonitu do PP znacznie obniżył jego temperaturę zeszklenia, natomiast kompatybilizacja tych kompozytów (PP/20%OB) wpłynęła na podwyższenie T_g polipropylenu, nie przekraczając wartości dla czyste-

go PP (tab. 1). Należy zwrócić także uwagę na fakt, iż samo wprowadzenie do czystego PP modyfikowanego PP-g-MA nie wpłynęło znacząco na zmianę T_g samego PP. Obserwacje te wymagają bliższej analizy termicznej dla wyjaśnienia tych różnic.

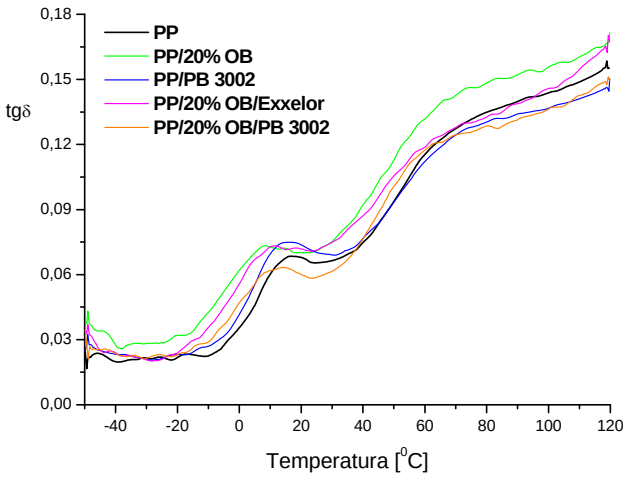
TABELA 1. **Temperatura zeszklenia T_g z wykresu DMTA tg$\delta = f(T)$ kompozytów PP/20%bentonit/kompatybilizator**

Próbka	Temperatura zeszklenia T_g, °C
PP	17,0
PP/20%OB	8,1
PP/PB3002	16,3
PP/20%OB/Exxelor	11,5
PP/20%OB/PB3002	14,0



Rys. 7. Termogram DMTA $E' = f(T)$ PP i kompozytów PP/20%bentonit/kompatybilizator

Fig. 7. Temperature dependence (DMTA) of E' for PP and composites PP/20%clay/compatybilizer

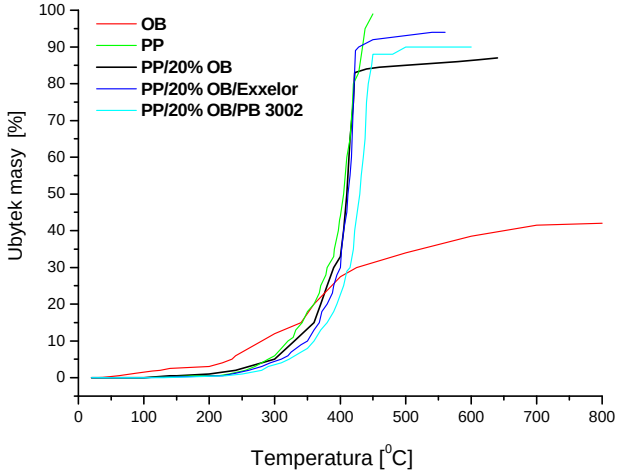


Rys. 8. Termogram DMTA tg$\delta = f(T)$ PP i kompozytów PP/20%bentonit/kompatybilizator

Fig. 8. Temperature dependence (DMTA) of tgδ for PP and composites PP/20%clay/compatibilizer

BADANIA TG I DTG

Przy określaniu odporności termicznej bentonitu (OB) oraz PP i jego wybranych kompozytów (PP/20%bentonit/kompatybilizator) wykorzystano wyniki badań TG (rys. 9) i DTG (tab. 2), za pomocą których zarejestrowano zmiany masy kompozytów w funkcji temperatury.



Rys. 9. Odporność cieplna PP, bentonitu i kompozytów PP/20%bentonit/kompatybilizator na podstawie analizy termograwimetrycznej TG

Fig. 9. Thermogravimetric analysis of PP, clay and composites PP/20% clay/compatibilizer

Z krzywych TG i DTG wyznaczono temperatury początku procesu przebiegającego z ubytkiem masy próbek (T_p), jak również temperatury, w których szybkości procesu rozkładu próbek były największe (T_{max}), oraz dla przykładu temperatury, w których dla poszczególnych układów ubytek masy wynosił 10% (T_{10}) (tab. 2).

TABELA 2. **Wyniki badań DTG dla PP, bentonitu oraz kompozytów PP/bentonit/kompatybilizator**

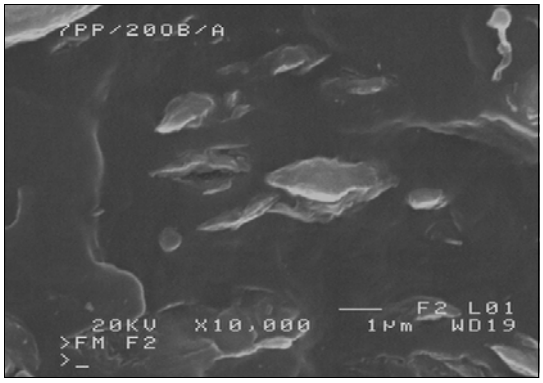
Próbka	T_p, °C	T_{max}, °C	T_{10}, °C
PP	215	420	321
PP/20%OB	220	420	331
PP/20%OB/Exxelor	220	420	350
PP/20%OB/PB3002	225	440	360

Wprowadzenie 20% bentonitu do PP nieznacznie przesuwa w stronę wyższych temperatur początek ubytku masy kompozytu, podobnie jak układ z udziałem kompatybilizatora Exxelor, znaczny wzrost tej temperatury (T_p) widoczny jest natomiast w układzie kompatybi-

lizowanym PB 3002 (tab. 2). Porównując także temperatury T_{max} widać, że kompozyt z udziałem PB 3002 wykazuje najszybszy ubytek masy w temperaturze o 20°C wyższej niż PP, PP/20%OB i PP/20%OB/Exxelor (tab. 2). Również kompozyt PP/20%OB/PB3002 10% ubytek masy wykazuje przy znacznie wyższej temperaturze T_{10} = 360°C, w porównaniu do czystego polipropylenu, dla którego T_{10} = 320°C.

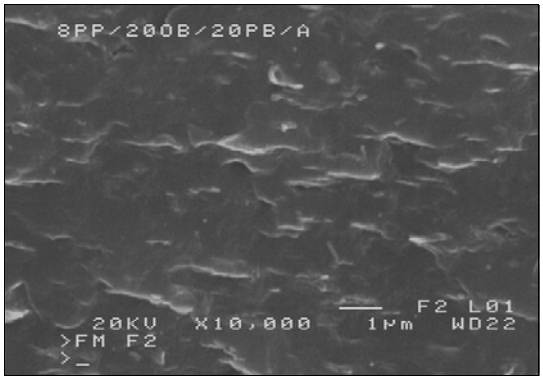
MIKROSTRUKTURA (SEM)

Próbki do obserwacji mikrostruktury otrzymano, łamiąc je po schłodzeniu w ciekłem azocie (przełom kruchy). Obserwacjom poddano niekompatybilizowany kompozyt PP/20%OB oraz kompatybilizowany PP/20%OB/PB3002. Struktura kompozytu PP/20%OB przedstawia wyraźnie widoczne wtrącenia bentonitu, o zróżnicowanej wielkości, w postaci płytek (rys. 10). Stosowany bentonit (przed zmieszaniem z PP) charakteryzowała zawartość cząstek o średnicy mniejszej niż 45 μm. Widoczne na rysunku 10 wtrącenia napełniacza o znacznie mniejszej wielkości (ok. 1 μm) mogą świadczyć o dobrym zdyspergowaniu bentonitu w osnowie polipropylenowej. Kompatybilizowany kompozyt natomiast (rys. 11) wykazuje strukturę bardziej jednorodną o wielkości wtrąceń poniżej 1 μm, co świadczy o lepszym zdyspergowaniu napełniacza w kompatybilizowanej osnowie PP niż w niekompatybilizowanym polipropylenie.



Rys. 10. Fotografia SEM kompozytu PP/20%OB. Przełom kruchy

Fig. 10. SEM picture of composite surface (brittle fracture) PP/20%OB



Rys. 11. Fotografia SEM kompozytu PP/20%OB/PB3002. Przełom kruchy

Fig. 11. SEM picture of composite surface (brittle fracture) PP/20%OB/ /PB3002

W strukturze przedstawionych kompozytów można dopatrzeć się pewnej orientacji cząstek napełniacza w osnowie polipropylenu.

WNIOSKI

Przy użyciu współbieżnej wytłaczarki dwuślimakowej można przygotować bez trudności technologicznych tradycyjne kompozyty PP z proszkowymi napełniaczami nieorganicznymi.

Kompatybilizacja z udziałem PP-g-MA kompozytów PP/bentonit znacznie podwyższa właściwości mechaniczne (wytrzymałość na zginanie, moduł sprężystości przy rozciąganiu i zginaniu) tych kompozytów. Wzrost ten jest widoczny wraz ze zwiększającym się udziałem napełniacza od 10 do 20% wag. w polipropylenie. Polybond 3002 w większym stopniu poprawia te właściwości niż Exxelor, co może być związane z większą zawartością grup karboksylowych, pochodzących od bezwodnika maleinowego w PB 3002 niż w Exxelorze. W porównaniu do czystego PP najlepsze właściwości wykazuje kompozyt PP/20%OB/PB3002, a szczególnie znaczący wzrost wartości widoczny jest przy statycznym zginaniu (E_f wzrasta o 87% i σ_{fM} o 60%). Kompatybilizowane kompozyty PP/bentonit wykazują natomiast spadek wydłużenia przy zerwaniu i spadek udarności w porównaniu do czystego polipropylenu.

Badania DMTA wykazały, że dodatek bentonitu do PP, jak i kompatybilizacja tego układu (PP/20%OB) znacznie podwyższa, w porównaniu do czystego PP, wartość modułu zachowawczego E', przy czym kompozyt z udziałem kompatybilizatora o wyżej zawartości bezwodnika maleinowego (PB 3002) wykazuje wartości najwyższe w całym temperaturowym zakresie pomiaru.

Właściwości termiczne układów PP/OB ulegają poprawie po kompatybilizacji. Kompozyty kompatybilizowane są odporniejsze termicznie niż PP i PP/bentonit, co wykazały badania TG i DTG.

Na podstawie obserwacji mikrostruktury (SEM) można stwierdzić, że Polybond 3002 spełnił rolę kompatybilizatora układów PP/bentonit. Kompozyt z jego udziałem wykazuje strukturę bardziej jednorodną o wielkości wydzieleń mniejszej (poniżej 1 μm) w porównaniu do niekompatybilizowanego układu.

Otrzymane kompatybilizowane kompozycje polipropylenu z bentonitem OB wykazywały znacznie wyższe właściwości mechaniczne i większą odporność termiczną niż czysty PP. Jednakże zbyt małe właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów sugerują, że nie uzyskano w nich rozwiniętej, eksfoliowanej struktury

nanokompozytów. Nad tym problemem należy więc nadal pracować.

LITERATURA

[1] Śleziona J., Podstawy technologii kompozytów, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1998.
[2] Kato M., Usuki A., Polymer-Clay Nanocomposites, (w:) Polymer-Clay Nanocomposites, ed. T.J. Piniava, G.W. Beall, John Wiley and Sons Ltd., Chichester 2000, 99, 105.
[3] Lee J.W., Lim Y.T., Park O.O., Polymer Bulletin 2000, 45, 191.
[4] Reichert P., Nitz H., Klinke S., Brandsch R., Thomann R., Mulhaupt R., Macromolec. Mater. Eng. 2000, 275, 8.
[5] Reichert P., Hoffmann B., Bock T., Thomann R., Mulhaupt R., Fridrich Ch., Macromolec. Rapid Commun. 2001, 22, 519-523.
[6] Manias E., Touny A., Wu L., Lu B., Strawhecker K., Gilman J.W., Chung T.C., Polimeric Materials: Sci. & Eng. 2000, 82, 282.
[7] Manias E., Touny A., Wu L., Strawhecker K., Lu B., Chung T.C., Chem. Mater. 2001, 13, 3516.
[8] Sangeata Hambir Neelima Bulakh, Jog J.P., Polymer Engineering and Science 2002, 42, 9.
[9] Kacperski M., Polimery 2002, 47, 801.
[10] Koszkul J., Polipropylen i jego kompozyty, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1997.
[11] Królikowski W., Mat. Konf. IV Szkoła Kompozytów, Warszawa-Wisła 8-10 grudnia 2003, 37.
[12] Groś Ł., Badania nad otrzymywaniem nanokompozytów: termoplast - napełniacz nieorganiczny, praca magisterska, Politechnika Szczecińska, Szczecin 2003.
[13] Kacperski M., Polimery 2003, 48, 85.

Recenzent
Tomasz Sterzyński