

### **Kompozyty polietylenu i polipropylenu z nanonapełniaczem proszkowym**

Przedmiotem wynalazku są kompozyty polietylenu i polipropylenu zawierające nanonapełniacz proszkowy.

Nanokompozyty polimerowe stanowią grupę polimerów nowej generacji, które otrzymuje się w wyniku modyfikacji konwencjonalnych tworzyw polimerowych poprzez homogeniczne zdyspergowanie w matrycy polimerowej dodatków o wymiarach nanometrycznych ( $1 \text{ nm} = 0,001 \text{ }\mu\text{m}$ ) w celu znaczącego polepszenia wielu cech fizyczno-mechanicznych wymaganych w nowych obszarach zastosowań. Zdecydowanie większa powierzchnia właściwa (nawet 1000 razy) nanonapełniaczy, w porównaniu z konwencjonalnymi napełniaczami, powoduje mocniejsze oddziaływanie z polimerem.

Kompozyty uzyskane z dodatkiem zaledwie kilku procent nanonapełniacza wykazują wyjątkowo korzystne właściwości m.in. zwiększone właściwości barierowe, a także znacznie lepsze właściwości mechaniczne i optyczne, większą odporność cieplną i chemiczną, zmniejszoną palność oraz mniejszy współczynnik rozszerzalności liniowej. Uzyskanie podobnego efektu w przypadku zastosowania konwencjonalnych napełniaczy wymaga użycia znacznych ich ilości (kilkudziesięciu procent).

Zastosowanie nanokompozytów polimerowych dotyczy głównie opakowań i wyrobów dla przemysłu samochodowego, otrzymywanych na osnowie tworzyw wielkotonażowych, takich jak: poliolefiny, poliamidy i poli(chlorek winylu) (PVC). Termoplastyczne poliolefiny jak polietylen czy polipropylen charakteryzują się dobrymi własnościami reologicznymi i mechanicznym. Znajdują one szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu jako tworzywa o wysokoefektywnej i ekonomicznej produkcji, łatwo przetwarzalne, a ponadto przydatne do recyklingu.

W literaturze opisano kompozyty na osnowie poliolefin z nanonapełniaczami warstwowymi (inaczej płytkowymi np. montmorylonit), w tym modyfikowanymi, także z udziałem kompatybilizatora, wytwarzane w procesie wyłaczania, podczas którego następuje dyspergowanie nanonapełniacza w uplastycznionym tworzywie.

Według opisu patentowego US5910523 kompozycja polimerowa charakteryzująca się zwiększonym modułem sprężystości, wysoką wytrzymałością i odpornością na rozdieranie (pękanie) zawiera jako osnowę semikrystaliczny polietylen lub polipropylen, 0,1–50% warstwowego glinokrzemianu sfunkcjonalizowanego aminosilanem, np. etyłodimetylo-etoksylanem, oraz 1-30% semikrystalicznego polipropylenu lub polietylenu sfunkcjonalizowanego, zawierającego reaktywne grupy karboksylowe lub bezwodnikowe (z bezwodnika maleinowego). W wyniku reakcji semikrystalicznej poliolefiny zawierającej końcowe grupy karboksylowe lub bezwodnikowe z aminowymi grupami sfunkcjonalizowanego glinokrzemianu powstają wiązania kowalentne, co skutkuje dobrą kompatybilnością i własnościami nanokompozytów. Tak modyfikowany sfunkcjonalizowany nanonapełniacz poliolefinowy jest następnie dyspergowany w polipropylenie lub polietylenie.

W opisie patentowym US 2007093592 przedstawiono nanokompozyt zawierający 1-40% polipropylenu modyfikowanego grupami kwasowymi lub bezwodnikowymi, 0,1-50% warstwowego glinokrzemianu, np. montmorylonitu, modyfikowanego organicznymi solami amoniowymi. Nanokompozyt może zawierać 0-50 cz. wag. elastomerowego kopolimeru etylenu np. kopolimeru etylenu z  $\alpha$ -olefiną lub terpolimeru etylen/ -olefina/dien. Nanokompozyt charakteryzuje się polepszonymi właściwościami mechanicznymi i zmniejszonym współczynnikiem rozszerzalności liniowej w porównaniu z czystym PP. Nanokompozyt może być zastosowany do wytwarzania artykułów trwałego użytku o bardzo dobrej stabilności wymiarowej, dobrej wytrzymałości i odporności termicznej.

Według opisu patentowego WO 0185831, równowagę pomiędzy stopniem interkalacji a właściwościami mechanicznymi kompozytu, uzyskano przez wprowadzenie do mieszaniny niepolarnego polimeru np. polipropylenu lub polietylenu i 1-30% kationowymiennego wielowarstwowego glinokrzemianu (montmorylonit), saponitu, sepolitu oraz 0,1 – 10 % organicznego kationu mającego boczny łańcuch polimerowy, mieszalnego z polimerem bazowym, np. polipropylenu zakończonego grupami aminowymi.

Stwierdzono, że kompozyty na osnowie termoplastycznego polietylenu i polipropylenu, ewentualnie z dodatkiem, jako kompatybilizatora, termoplastycznego elastomeru kopolimeru etylen/n-okten funkcjonalizowanego metakrylanem glicydyłu, zawierające zdyspergowany nanonapełniacz sferyczny – nanokrzemionkę, charakteryzują się równomiernym rozproszeniem nanonapełniacza w osnowie polimerowej oraz korzystnym zespołem właściwości mechanicznych.

Kompozyty polietylenu lub polipropylenu z nanonapełniaczem proszkowym, według wynalazku, zawierają 90 - 99,9 części wagowych polietylenu lub polipropylenu lub mieszaniny 90 – 99,5 części wagowych polietylenu lub polipropylenu i 0,5 - 10 części wagowych kopolimeru etylen/n-okten szczepionego metakrylanem glicydyłu, oraz 0,1-10 części wagowych sferycznej nanokrzemionki, także funkcjonalizowanej, o wymiarach cząstek od 50 do 180 nm..

Korzystnie kompozyty według wynalazku zawierają 0,25 – 8 części wagowych sferycznej nanokrzemionki, także sfunkcjonalizowanej, na 100 części wagowych kompozytu.

Jako nanokrzemionkę funkcjonalizowaną kompozyty według wynalazku korzystnie zawierają nanokrzemionkę funkcjonalizowaną grupami aminowymi lub epoksydowymi.

Jako nanokrzemionkę, także funkcjonalizowaną, korzystnie stosuje się nanokrzemionkę o wąskim rozrzucie wymiarów cząstek.

Korzystnie kompozyty według wynalazku zawierają 1 – 8 części wagowych kopolimeru etylen/n-okten, szczepionego metakrylanem glicydyłu, na 100 części wagowych kompozytu.

Kompozyty według wynalazku korzystnie zawierają kopolimer etylenu z n-oktenem, szczepiony metakrylanem glicydyłu użytym w ilości 3 – 7 % wagowych w stosunku do kopolimeru.

Kompozyt według wynalazku otrzymuje się korzystnie przez wytworzenie w pierwszym etapie przedmieszki z nanokrzemionką. W tym celu miesza się część polietylenu lub polipropylenu z nanokrzemionką o określonej wielkości cząstek, przeprowadzając mieszaninę w stop uplastyczniony i poddaje się ją procesowi wytłaczania i granulowania, a

następnie odpowiednią ilość tak otrzymanego granulatu przedmieszki oraz bazowy polietylen lub polipropylen dozuje się jednocześnie do leja zasypowego wylączarki, ewentualnie dodając kopolimer etylenu z n-oktenem szczepionym metakrylanem glicydyłu, a następnie mieszaninę wylacza się i po przejściu przez kąpiel wodną, granuluje.

Kompozyty poliolefiny termoplastycznej z nanocząstkami krzemionkowymi według wynalazku, w porównaniu do niemodyfikowanej, „czystej” termoplastycznej poliolefiny, charakteryzują się znacznie większym modułem sprężystości przy zginaniu i rozciąganiu, zwiększoną wytrzymałością na zginanie, podwyższoną udarnością i odpornością cieplną oraz większą wytrzymałością na rozciąganie. Wzrost parametrów wytrzymałościowych jest związany z rodzajem i zawartością krzemionki, rodzajem grup funkcyjnych i wielkością cząstek, a także, w pewnym stopniu, z warunkami procesu wytwarzania nanokompozytu.

Kompozyty na osnowie polietylenu lub polipropylenu z udziałem nanosfer krzemionkowych są nowymi materiałami polimerowymi charakteryzującymi się homogenicznym zdyspergowaniem nanonapełniacza w osnowie polimerowej i wysoką adhezją nanonapełniacza do osnowy polimerowej.

Nanokompozyty o składzie według wynalazku, otrzymane metodą mieszania i wylączania przedstawiono w przykładach.

Przykład I. Kompozyt zawierający 99,5 cz.wag polietylenu i 0,5 cz.wag. nanokrzemionki o wielkości cząstek około 100 nm (otrzymanej sposobem według opisu patentowego PL198188) wytwarza się w procesie dwuetapowym tj. w pierwszym etapie 90 cz.wag. polietylenu i 10 cz.wag nanokrzemionki o zaprogramowanej wielkości cząstek podaje bezpośrednio z dozowników do leja zasypowego wylączarki dwuślimakowej współbieżnej, a następnie wylacza tak otrzymaną przedmieszkę w temperaturze 150-220 °C i szybkości obrotowej ślimaka 200 obr/min. W drugim etapie 95 cz.wag polietylenu i 5 cz. wag przedmieszki dozowano bezpośrednio do leja zasypowego wylączarki dwuślimakowej współbieżnej o profilu mieszająco-ścinającym, wyposażonej w ślimaki z możliwością bezstopniowej regulacji obrotów, i wylaczano. Podczas wylączania utrzymywano stałą temperaturę głowicy i stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki 150 - 220°C i szybkości obrotowej ślimaka 300 obr/min. Po przejściu przez kąpiel wodną kompozyt zgranulowano.

Przykłady I – VI. W tabeli 1 przedstawiono surowce i skład kompozytów, otrzymanych jak w przykładzie I, na osnowie polietylenu z nanokrzemionką niefunkcjonalizowaną o wielkości cząstek 100 nm w ilości 1, 2, 4 i 6 % mas. oraz 180 nm w ilości 2 i 6 % mas, zaś w tabeli 2 przedstawiono porównawczą ocenę właściwości polietylenu i nanokompozytów polietylenu.

Tabela 1.

Nr przykładu	Skład nanokompozytu		
	PE cz.wag	Nanokrzemionka	
		cz.wag	Nm
I	99,5	0,5	100
II	99,0	1	100
III	98	2	100
IV	96	4	100
V	98	2	180
VI	94	6	180

Tabela 2 .

Właściwości	Jednostka	Przykład						
		PE	I	II	III	IV	V	VI
Wydłużenie wzg. przy zerwaniu	%	90	88	95	93	91	81	79
Wydłużenie przy max obciążeniu	%	84	82	92	89	86	75	72
Moduł sprężystości przy rozciąganiu	MPa	270	234	247	250	250	275	270
Moduł sprężystości przy zginaniu	MPa	178	126	125	154	169	153	168
Udarność z karbem	kJ/m <sup>2</sup>	62	67	68	65	66	65	63
MFR*: 190 <sup>0</sup> C, 2,16 kg	g/10min	2,16	1,60	1,60	1,53	1,53	1,69	1,63
Temperatura mięknięcia wg. Vicata	<sup>0</sup> C	46	48	46	46	47	47	49

MFR\* - Masowy wskaźnik szybkości płynięcia

Właściwości nanokompozytów otrzymanych według przykładów I-VI wskazują, że dodatek nanokrzemionki o wielkości cząstek 100 i 180 nm do osnowy polimerowej znacznie poprawia udarność polimeru przy jednoczesnym wzroście elastyczności w porównaniu do czystego PE o czym świadczą mniejsze wartości modułu sprężystości przy zginaniu i rozciąganiu a w przypadku nanocząstek o wielkości 100 nm również wzrost wydłużenia przy rozciąganiu i zerwaniu.

Przykłady VII i VIII. W tabeli 3 przedstawiono skład kompozytów, otrzymanych jak w przykładzie I, na osnowie polietylenu z nanokrzemionką funkcjonalizowaną zawierającą reaktywne grupy aminowe o wielkości cząstek 55 nm w ilości 2 i 6 % mas., zaś w tabeli 4 przedstawiono porównawczą ocenę właściwości polietylenu i nanokompozytów polietylenu.

Tabela 3

Nr przykładu	Skład nanokompozytu			
	PE cz.wag	Nanokrzemionka		
		cz.wag	nm	Grupy funkcyjne
VII	98	2	55	aminowe
VIII	94	6	55	aminowe

Tabela 4

Właściwości	Jednostka	Przykład		
		PE	VII	VIII
Wydłużenie wzg. przy zerwaniu	%	90	78	72
Wydłużenie przy max obciążeniu	%	84	72	72
Moduł sprężystości przy rozciąganiu	MPa	270	333	322
Moduł sprężystości przy zginaniu	MPa	178	195	220
Udarność z karbem	kJ/m <sup>2</sup>	62	66	69
MFR: 190 <sup>o</sup> C, 2,16 kg	g/10min	2,16	1,67	1,62

Nanokompozyty otrzymane wg przykładów VII i VIII z udziałem nanokrzemionki o wielkości cząstek 55nm, zawierającej grupy aminowe, charakteryzują się większą udarnością w stosunku do PE, jak również większym modułem sprężystości przy

rozciąganiu i zginaniu, co świadczy o wzroście sztywności polimeru przy nieznacznym zmniejszeniu wartości wydłużenia przy rozciąganiu.

Przykłady IX i X. Kompozyt zawierający 96,0 (92,0) cz.wag polietylenu i 2,0 (6,0) cz.wag nanokrzemionki z grupami aminowymi o wielkości cząstek 55 nm oraz 2,0 cz. wag. kopolimeru etylenu z n-oktenem szczepionego metakrylanem glicydylu (otrzymanego sposobem według zgłoszenia patentowego P-388 130), wytwarza się w procesie dwuetapowym tj. w pierwszym etapie 90 cz.wag. polietylenu z 10 cz.wag nanokrzemionki podaje się bezpośrednio z dozowników do leja zasypowego wylączarki dwuślimakowej współbieżnej, a następnie wytłacza otrzymaną przedmieszkę w temperaturze 150-220 °C i przy szybkości obrotów ślimaka 200 obr/min. W drugim etapie polietylen, przedmieszkę oraz kopolimer etylenu z n-oktenem szczepiony metakrylanem glicydylu, dozowano do leja zasypowego wylączarki dwuślimakowej współbieżnej o profilu mieszająco-ścinającym, wyposażonej w ślimaki z możliwością bezstopniowej regulacji obrotów, i wytłaczano. Podczas wytłaczania utrzymywano stałą temperaturę głowicy i stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki 150 - 220<sup>0</sup>C oraz szybkości obrotowej ślimaka 300 obr/min. Po przejściu przez kąpiel wodną kompozyt zgranulowano.

W tabeli 5 przedstawiono surowce i skład kompozytów na osnowie polietylenu z nanokrzemionką funkcjonalizowaną grupami aminowymi o wymiarze cząstek 55 nm w ilości 2 i 6 % wag., z udziałem 2% wag. kopolimeru etylenu z n-oktenem szczepionego metakrylanem glicydylu (kompatybilizator).

Tabela 5.

Przykład	Skład nanokompozytu				Cz. wag. kompatybilizatora
	PE cz.wag	Nanokrzemionka		grupy	
	cz.wag	cz.wag	Nm	aminowe	
IX	96	2	55	aminowe	2
X	92	6	55	aminowe	2

W tabeli 6 przedstawiono porównawczą ocenę właściwości polietylenu i kompozytów na osnowie polietylenu z nanokrzemionką sfunkcjonalizowaną grupami aminowymi z udziałem kopolimeru etylenu z n-oktenem szczepionego metakrylanem glicydylu.

Tabela 6.

Właściwości	Jednostka	Przykłady		
		PE	IX	X
Przykład				
Wydłużenie wzg. przy zerwaniu	%	90	81	73
Wydłużenie przy max obciążeniu	%	84	75	68
Moduł sprężystości przy rozciąganiu	MPa	270	330	366
Moduł sprężystości przy zginaniu	MPa	178	180	192
Udarność z karbem	kJ/m <sup>2</sup>	62	64	65
MFR: 190 <sup>0</sup> C, 2,16 kg	g/10min	2,16	1,75	1,69

Przykłady XI - XV. Kompozyt zawierający 95,0 cz. wag. polipropylenu i 1,0 cz. wag. nanokrzemionki z grupami epoksydowymi, o wielkości cząstek 60 nm, oraz 4,0 cz. wag. kopolimeru etylenu z n-oktenem szczepionego metakrylanem glicydyłu, otrzymano przez zmieszanie w mieszalniku z mieszadłem wstęgowym 78 cz. wag. polipropylenu, 20 cz. wag. 10%-wej przedmieszki nanokrzemionki w polipropylenie (otrzymanej przez wytlaczanie w temperaturze stref grzejnych układu uplastyczniającego 150-210 <sup>0</sup>C i szybkości obrotowej ślimaka 150 obr/min) oraz 2 cz. wag kopolimeru etylenu z n-oktenem szczepionego metakrylanem glicydyłu, a następnie dozowano do leja zasypowego wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej o profilu mieszająco-ścinającym, wyposażonej w ślimaki z możliwością bezstopniowej regulacji obrotów. Podczas wytłaczania utrzymywano stałą temperaturę głowicy i stref grzejnych układu uplastyczniającego wytłaczarki 145-210 <sup>0</sup>C oraz szybkości obrotowej ślimaka 250 obr/min. Po przejściu przez kąpiel wodną materiał zgranulowano.

W tabeli 7 przedstawiono surowce i skład kompozytów, otrzymanych jak w przykładzie XI, na podstawie polipropylenu z dodatkiem kopolimeru etylen/n-okten, szczepionego metakrylanem glicydyłu, z nanokrzemionką o wielkości cząstek 60 nm, zawierającą grupy epoksydowe.

Tabela 7.


Przykład	Skład nanokompozytu				
	PP Cz.wag	Nanokrzemionka			Cz. wag. kompatybilizatora
		Cz.wag	Nm	Grupy funkc.	
XI	95	1	55	Epoksydowe	4
XII	94	2	55	Epoksydowe	4
XIII	93	1	55	Epoksydowe	6
XIV	92	2	55	Epoksydowe	6
XV	90	4	55	Epoksydowe	6

W tabeli 8 przedstawiono porównawczą ocenę właściwości polipropylenu i kompozytów na osnowie polipropylenu z nanokrzemionką zawierającą grupy epoksydowe o wielkości cząstek 55 nm w ilości 1,2 i 4 % mas z udziałem kopolimeru etylen/n-okten szczepionego metakrylanem glicydyłu w ilości 4 i 6 % wag.

Tabela 8

Skład		Przykłady					
		PP	XI	XII	XIII	XIV	XV
Wydłużenie wzg. przy zerwaniu	%	453	460	457	460	460	460
Moduł sprężystości przy rozciąganiu	MPa	1257	1319	1321	1283	1264	1255
Moduł sprężystości przy zginaniu	MPa	1482	937	1061	868	1215	1075
Udarność z karbem	$\text{kJ/m}^2$	15	19	16	23	24	16
MFR : 230°C, 2,16 kg	g/10min	1,3	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9

Kompozyty polipropylenu, otrzymane z udziałem nanokrzemionki zawierającej grupy epoksydowe a także kopolimeru etylenu z n-oktenem, charakteryzują się większą udarnością, większymi wartościami modułu sprężystości przy rozciąganiu w porównaniu do pierwotnego PP dzięki efektywnemu współdziałaniu grup funkcyjnych zastosowanego kompatybilizatora i epoksydowych nanokrzemionki.

PEŁNOMOCNIK INSTYTUTU  
Chemii Przemysłowej  
RZECZNIK PATENTOWY  
  
mgr Anna Królikowska