

Kompozyty poliamidowy i polietylenowy z nanonapełniaczem hybrydowym

Przedmiotem wynalazku są nowe kompozyty polimerów konstrukcyjnych, jak poliamid i polietylen, z nanonapełniaczem hybrydowym..

Wzrastające zapotrzebowanie na tworzywa konstrukcyjne o poprawionych właściwościach fizyko-mechanicznych, o zdefiniowanych kierunkach zastosowań stworzyło potrzebę opracowania nowych technik oraz kompozytów czy mieszanin polimerowych przy zastosowaniu odpowiednich nanonapełniaczy, modyfikatorów i/lub kompatybilizatorów.

Poprawę udarności tworzyw uzyskuje się przez wprowadzenie do osnowy polimeru modyfikatorów w postaci funkcjonalizowanych poliolefin lub termoplastycznych elastomerów olefinowych lub sporządza się mieszaniny tworzyw konstrukcyjnych z kauczukami. Modyfikatory udarności wpływają na wzrost udarności polimerów w niskich temperaturach dzięki niskiej temperaturze zeszklenia, powodują jednak niekorzystne zmniejszenie sztywności i wytrzymałości materiału polimerowego, co wiąże się z koniecznością stosowania napełniaczy.

Istotną zmianę właściwości fizycznych i przetwórczych umożliwia zastosowanie napełniaczy o wymiarach cząstek w skali „nano”. Stosowane najczęściej nanonapełniacze, takie jak np. warstwowe glinokrzemiany, czy sferyczne jak krzemionka, stosowane w niewielkich ilościach 0,1 – 10 %, z reguły mają wpływ na wzrost modułu sprężystości przy zginaniu i rozciąganiu oraz twardości, natomiast raczej niewielki wpływ na poprawę udarności i wytrzymałości przy rozciąganiu, powodując nawet niekiedy pogorszenie tych właściwości.

W literaturze pojawiły się doniesienia o nowych hybrydowych organiczno/nieorganicznych nanonapełniaczach, którymi są poli(organosilsekwoksany)

tw. POSS, w szczególności wielościenne organiczne oligosilsekwioksany (ang. polyhedral oligosilsesquioxanes) o wzorze $[\text{RSiO}_{1,5}]_n$, w którym R – oznacza atom wodoru lub grupę organiczną, w szczególności grupę funkcyjną. Przyjęto dla nich symbol T_n – gdzie n wskazuje liczbę segmentów krzemowych w cząsteczce i przyjmuje wartości 6,8,10 i 12. Ze względu na możliwość wprowadzania dowolnych grup funkcyjnych a dodatkowo zmiany ich funkcjonalności, rozpuszczalności i reaktywności poprzez ich modyfikację różnymi organicznymi podstawnikami można wytwarzać kompozyty polimerowe, o właściwościach znacząco różniących się od przewidywanych, zgodnie z obowiązującymi zasadami mieszalności układów wielofazowych. Ośmiościenne silsekwioksany (T_8) mają strukturę klatkową z ośmioma wierzchołkami, z których każdemu można nadać odpowiednią funkcjonalność związaną z przewidywanymi konkretnymi zastosowaniami. Każda molekula POSS zawiera niereaktywny organiczny podstawnik i jedną lub więcej kowalentnie związanych reaktywnych grup funkcyjnych, które mogą brać udział w procesie polimeryzacji, szczepienia lub wpływać na poprawę kompatybilności i mieszalności polimerów. Wprowadzenie POSS jako reagentu zawierającego reaktywne grupy funkcyjne do układu polimerowego, stabilizuje strukturę w nanoskali poprzez powstające wiązania chemiczne pomiędzy POSS a łańcuchem polimeru.

Wprowadzenie zaledwie kilkuprocentowej ilości POSS z odpowiednimi grupami organicznymi do polimeru prowadzi do znacznej poprawy właściwości termomechanicznych, przepuszczalności gazów, odporności na utlenianie, twardości powierzchni, właściwości mechanicznych, oraz zmniejszenia palności i ilości wydzielanego ciepła podczas przetwórstwa. Dotyczy to zarówno termoplastów jak i tworzyw termoutwardzalnych, takich jak.: poliolefiny, tworzywa winylowe, poliimidy, poliamidy, żywice epoksydowe i fenolowe.

Według opisu patentowego EP 1991610, nanokompozyty o wysokich właściwościach dielektrycznych otrzymano na osnowie poliolefin mono- i kopolimerów polietylenu i polipropylenu również z -olefinami z udziałem nanocząstek POSS o strukturze klatkowej. .

Stwierdzono, że kompozyty poliamidu i polietylenu z dodatkiem zdyspergowanego nanonapełniacza hybrydowego organiczno/nieorganicznego, w postaci ośmiościennego klatkowego oligosilsekwioksanu (T_8) z wbudowanymi grupami organicznymi, charakteryzują się korzystnymi właściwościami mechanicznymi, przede wszystkim wyższą udarnością, wytrzymałością na zerwanie i dobrą stabilnością termiczną w warunkach wysokotemperaturowego przetwórstwa.

Przedmiotem wynalazku jest nowy kompozyt poliamidowy zawierający nanonapełniacz hybrydowy, organiczno/nieorganiczny, określony poniżej.

Kompozyt poliamidowy z nanonapełniaczem hybrydowym, według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera 90-99,9 części wagowych poliamidu lub mieszaniny 90-95 części wagowych poliamidu z 5-10 części wagowych polimeru olefinowego funkcjonalizowanego bezwodnikiem maleinowym i 0,1-10 części wagowych nanonapełniacza, którym jest funkcjonalizowany oligosilsekwioksan klatkowy (T_8) o ogólnym wzorze $(RSiO_{1,5})_n$, w którym atomy krzemu połączone są mostkami tlenowymi, $n=8$, a R jest grupą funkcyjną zawierającą ugrupowanie alkiloglicydoksyłowe lub alkilometakryloksyłowe.

Kompozyt poliamidowy korzystnie zawiera poliamid 6.

Kompozyt poliamidowy jako funkcjonalizowany oligosilsekwioksan klatkowy korzystnie zawiera okta(dimetylosiloksyglycydoksypirylo)oktasilsekwioksan

Kompozyt poliamidowy jako funkcjonalizowany oligosilsekwioksan klatkowy korzystnie zawiera okta(dimetylosiloksymetakryloksypirylo)oktasilsekwioksan.

Kompozyt poliamidowy jako funkcjonalizowany polimer olefinowy korzystnie zawiera polietylen liniowy małej gęstości szczepiony bezwodnikiem maleinowym. Zwłaszcza korzystny dla kompozytu poliamidowego według niniejszego wynalazku jest sfunkcjonalizowany polietylen, otrzymany zgodnie z polskim zgłoszeniem patentowym P-392281.

Przedmiotem wynalazku jest również nowy kompozyt polietylenowy zawierający nanonapełniacz hybrydowy organiczno/nieorganiczny, określony poniżej.

Kompozyt polietylenowy z nanonapełniaczem hybrydowym, według wynalazku zawiera 90-99,9 części wagowych polietylenu, 0,1-10 części wagowych nanonapełniacza w postaci funkcjonalizowanego oligosilsekwioksanu klatkowego (T_8) o ogólnym wzorze $(RSiO_{1,5})_n$, w którym atomy krzemu połączone są mostkami tlenowymi, $n = 8$, a R jest grupą funkcyjną zawierającą ugrupowanie alkilosiloksywinyłowe, oraz 0,05-1 części wagowych inicjatora wolno-rodnikowego i 0,01 - 0,5 części wagowych stabilizatora termicznego.

Kompozyt polietylenowy korzystnie zawiera polietylen o niskiej gęstości lub liniowy polietylen o niskiej gęstości.

Jako funkcjonalizowany oligosilsekwioksan klatkowy kompozyt polietylenowy według wynalazku korzystnie zawiera okta(dimetylosiloksywinylo)oktasilsekwioksan.

Kompozyt polietylenowy jako inicjator wolnorodnikowy korzystnie zawiera nadtlenuk dikumylu.

Kompozyt polietylenowy jako stabilizator termiczny korzystnie zawiera tetra(3-(3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyfenylo)propionian) pentaerytriolu.

Kompozyt poliamidowy i polietylenowy według wynalazku wytwarza się zasadniczo jednoetapowo tj. polimer miesza się z nanocząstkami oligosilsekwioksanu T_8 i innymi składnikami kompozytu, przeprowadzając mieszaninę w stan uplastyczniony i poddaje się ją procesowi wytłaczania w temperaturze 190–235 °C. Po przejściu przez kąpiel wodną materiał granuluje się i suszy.

Podczas wytwarzania kompozytu polietylenowego w procesie dyspergowania składników, dzięki obecności inicjatora wolnorodnikowego, zachodzi równocześnie szczepienie w osnowie polietylenu nanocząstek hybrydowego napełniacza zawierającego funkcyjne grupy winylowe.

Kompozyty poliamidu i polietylenu z nanocząstkami funkcjonalizowanych oligosilsekwioksanów klatkowych charakteryzują się, w porównaniu do czystych polimerów, kilkakrotnie wyższą udarnością, zwiększonym naprężeniem zrywającym i wydłużeniem przy zerwaniu. Wzrost parametrów wytrzymałościowych kompozytów polimerów konstrukcyjnych poliamidu i poliolefiny jest związany z rodzajem stosowanego nanonapełniacza tj. oligosilsekwioksanu oraz z rodzajem grup funkcyjnych. W przypadku nanokompozytów polietylenu, wpływ na właściwości mechaniczne produktu ma udział inicjatora wolnorodnikowego, który inicjuje reakcję szczepienia nanocząstek oligosilsekwioksanu na osnowie polimeru.

Nanokompozyty poliamidu o składzie według wynalazku, otrzymane metodą mieszania w stanie uplastycznionym i wytłaczania przedstawiono w przykładach I-VII.

Przykład I.

99,5 cz. wag. poliamidu 6 i 0,5 cz. wag. okta(dimetylosiloksyglycydoksypropylo)oktasilsekwioksanu zmieszano w mieszalniku szybkoobrotowym w temperaturze pokojowej i dozowano do leja zasypowego wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej o profilu mieszająco-ścinającym. Podczas wytłaczania utrzymywano stałą temperaturę stref grzejących układu uplastyczniającego wytłaczarki 190-215-225⁰C, przy stałej szybkości obrotowej ślimaka 60 obr/min. Po przejściu przez kąpiel wodną materiał zgranulowano.

Przykład II.

Do otrzymania kompozytu, w sposób opisany w przykładzie I, zastosowano 99 poliamidu 6 oraz 1 cz. wag okta(dimetylosiloksyglycydoksypropylo)oktasilsekwioksanu.

Przykład III

Do otrzymania kompozytu, w sposób opisany w przykładzie I, zastosowano 98 poliamidu 6 oraz 2 cz. wag. okta(dimetylosiloksyglicydoksypropylo)oktasilseskwioksanu.

Przykład IV

Do otrzymania kompozytu, w sposób opisany w przykładzie I, zastosowano 93 cz. wag. poliamidu 6 oraz 2. cz. wag. okta(dimetylosiloksglicydoksypropylo)oktasilseskwioksanu i 5 cz. wag. liniowego polietylenu o małej gęstości funkcjonalizowanego bezwodnikiem maleinowym.

Przykład V

Do otrzymania kompozytu, w sposób jak w przykładzie I, użyto 95,5 cz.wag. poliamidu 6 oraz 0,5 cz. wag. okta(dimetylosiloksmetakryloksypropylo)oktasilseskwioksanu.

Przykład VI

Do otrzymania kompozytu, w sposób jak w przykładzie I, użyto 94,5 cz. wag. poliamidu 6 oraz 0,5 cz. wag. okta(dimetylosiloksmetakryloksypropylo)oktasilseskwioksanu i 5 cz.wag liniowego polietylenu o małej gęstości funkcjonalizowanego bezwodnikiem maleinowym.

Przykład VII

Do otrzymania kompozytu, w sposób opisany w przykładzie I, zastosowano 94 cz. wag. poliamidu 6 i 1 cz. wag. okta(dimetylosiloksmetakryloksypropylo)oktasilseskwioksanu oraz 5 cz.wag. liniowego polietylenu o małej gęstości funkcjonalizowanego bezwodnikiem maleinowym.

Właściwości kompozytów według przykładów I–VII przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Przykład / cz.wag		I	II	III	IV	V	VI	VII
PA	100	99,05	99	98	93	99,5	94,5	94
POSS – 1*	-	0,5	1	2	2			
POSS – 2**	-	-	-	-	-	0,5	0,5	1
PELLD-g-MAH***	-	-	-	-	5	-	5	5
Napężenie przy zerwaniu MPa	32	24	26	40	51	35	50	56
Wydłużenie wzg. przy zerwaniu,%	14	42	52	83	108	25	45	27
Wytrzymałość na rozciąganie MPa	79	79	81	76	67	81	70	71
Udarność z karbem, kJ/m ²	3	9	8	10	14	7	8	10
MFR: 230 ⁰ C, 0,32 kg	2,8	1,6	1,05	0,48	0,31	1,9	1,3	1,7

* oktakis(dimetylosiloksyglicydoksypropylo)oktasilseskwioksan (POSS -1)

** oktakis(dimetylosiloksmetakryloksypropylo)oktasilseskwioksan (POSS-2)

*** liniowy polietylen małej gęstości szczepiony bezwodnikiem maleinowym

Kompozyty poliamidu z nanocząstkami funkcjonalizowanego oligosilsekwioksanu klatkowego charakteryzują się, w porównaniu do czystego poliamidu, kilkakrotnie wyższą udarnością, zwiększonym naprężeniem przy zerwaniu i wydłużeniem względnym przy zerwaniu, zbliżoną wytrzymałością na rozciąganie.

Nanokompozyty polietylenu o składzie według wynalazku, otrzymane metodą mieszania w stanie uplastycznionym i wytłaczania, przedstawiono w przykładach XIII-XVI.

Przykład VIII

99,5 cz. wag polietylenu małej gęstości zmieszano z 0,5 cz. wag. okta(dimetylosiloksywinylo)oktasilsekwioksanu a następnie, po przeprowadzeniu w stan uplastyczniony, dodano 0,06 cz. wag. nadtlenu dikumylu i 0,02 cz. wag. stabilizatora termicznego tetra(3-(3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyfenylo)ropionian) pentaerytriolu i prowadzono proces reaktywnego wytłaczania, podczas którego następowało szczepienie nanocząstek silsekwioksanu na łańcuchu polietylenu z jednoczesnym dyspergowaniem nanocząstek w osnowie, w temperaturze w temperaturze 190–200 °C i przy szybkości obrotowej ślimaka 60 obr/min. Po przejściu przez kąpiel wodną materiał zgranulowano.

Przykład IX-X

Do otrzymania kompozytu, w sposób opisany w przykładzie VIII, zastosowano 1 cz.wag. (przykład IX) i 2 cz.wag. (przykład X) okta(dimetylosiloksywinylo)oktasilsekwioksanu.

Przykład XI

Do otrzymania kompozytu, w sposób opisany w przykładzie VIII, zastosowano liniowy polietylen małej gęstości.

Właściwości kompozytów według przykładów VIII –XI przedstawiono w tabeli 2

Tabela 2

Przykład/cz.wag.	PELD	PELLD	VIII	IX	X	XI
POSS-3 *	0	0	0,5	1	2	1
PELD**	100	0	99,5	99	98	-
PELLD***	-	100	-	-	-	99
Naprężenie przy zerwaniu, MPa	12	29	11	7	8	15
Wydłużenie wzg. przy zerwaniu, %	614	1196	300	158	254	604
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	14	29	13	10	11	16
Udarność z karbem, kJ/m ²	45	43	61	52	54	50
MFR : 190 ⁰ C, 2,16 kg	2,16	2,1	0.21	0,87	1,12	0,84


POSS-3* - okta(dimetylosiloksywinylo)oktasilsekwioksan

PELD** - polietylen małej gęstości

PELLD*** - liniowy polietylen małej gęstości

Kompozyty na osnowie polietylenu o małej gęstości jak i liniowego polietylenu małej gęstości, zawierające 0,5-2% oktakis(dimetylosiloksywinylo)oktasilseskwioksanu, charakteryzują się podwyższoną o 20-30% udarnością w stosunku do polimerów bez napelnacza.

Tak znaczny wzrost udarności PE uzyskano przez szczepienie na osnowie polietylenowej, w obecności inicjatora wolnorodnikowego, nanocząstek POSS zawierającego funkcyjne grupy winylowe.

PEŁNOMOCNIK INSTYTUTU
Chemii Przemysłowej
SZCZECZNIK PATENTOWY

mgr Anna Królikowska