

Ewa OLEWNIK-KRUSZKOWSKA, Iwona TARACH, Ewelina CHRZANOWSKA,  
Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu  
e-mail: olewnik@umk.pl

## Wpływ kompatybilizatora na wybrane właściwości mechaniczne i termiczne polietylenu z dodatkiem montmorylonitu modyfikowanego kationem N-tetradecylchinolinowym

**Streszczenie:** W celu poprawy dyspersji napełniacza, w postaci montmorylonitu modyfikowanego za pomocą bromku N-tetradecylchinolinowego (TCh), w osnowie polimerowej, którą stanowił polietylen (PE), jako składnik dodatkowy, pełniący rolę kompatybilizatora, wprowadzono polietylen szczerpiony bezwodnikiem maleinowym (MA). W celu określenia modyfikacji montmorylonitu (MMT) oraz analizy struktury otrzymanych kompozytów zawierających kompatybilizator jak i bez kompatybilizatora wykonano analizę XRD. Aby określić wpływ kompatybilizatora na właściwości otrzymanych kompozytów wykonano analizę termogravimetryczną otrzymanych materiałów jak również zbadano właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu.

Stabilność termiczną określano analizując temperaturę przy 10 i 50% ubytku masy. W przypadku właściwości mechanicznych pod uwagę brano moduł Younga oraz naprężenie przy zerwaniu. Otrzymane wartości wykazały, iż dodatek kompatybilizatora w postaci polietylenu szczerpionego bezwodnikiem maleinowym posiada istotny wpływ zarówno na strukturę jak i na właściwości mechaniczne i termiczne badanych układów.

**Słowa kluczowe:** montmorylonit, polietylen, kompozyty, kompatybilizator,

### EFFECT OF A COMPATIBILIZING AGENT ON SELECTED THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE FILLED WITH MONTMORILLONITE MODIFIED BY MEANS OF N-TETRADECYLQUINOLINIUM CATION

**Abstract:** In order to improve dispersion of a nanofiller, in the form of montmorillonite modified by means of N-tetradecylquinolinium salt (TCh), in a polyethylene (PE) polymer matrix, polyethylene grafted with maleic anhydride (MA) was added as a compatibilizing agent. To determine the extent of montmorillonite (MMT) modification and of the obtained composites, an XRD analysis was conducted. In order to establish the effect of the compatibilizer on the properties of the obtained composites, thermogravimetric analysis was carried out. Mechanical properties were determined in a static tensile test.

Thermal stability was determined by analyzing the temperature at 10 and 50% mass loss. In the case of mechanical properties, the Young's modulus and tensile stress at break were taken into consideration. The obtained values indicated that the addition of a compatibilizer in the form of polyethylene grafted with maleic anhydride has got a significant effect on both the structure and on the mechanical and thermal properties of the studied materials.

**Keywords:** montmorillonite, polyethylene, composites, compatibilizing agent,

## 1. WPROWADZENIE

Współcześnie, coraz więcej uwagi poświęca się modyfikacji właściwości fizykochemicznych znanych i powszechnie stosowanych polimerów takich jak: polietylen, polipropylen, poli(chlorek

winyłu) czy poli(tereftalan etylenu). Modyfikacje te zmierzają w kierunku pożądanej zmiany ich cech szczególnych, takich jak: palność, barielowość, wytrzymałość, podatność na biodegradację, aseptyczność, elektrostatyczność itp. Wprowadzenie dodatków do osnowy polimero-

wej często drastycznie zmienia cechy końcowego zmodyfikowanego materiału polimerowego. Do najczęściej spotykanych nanododatków należą krzemiany warstwowe, a wśród nich najbardziej popularne są bentonit i montmorylonit. Ze względu na to, iż montmorylonit jest hydrofilowy, konieczna jest jego modyfikacja w celu zwiększenia powinowactwa MMT do popularnych hydrofobowych polimerów w tym między innymi do polietylenu.

Badania prowadzone przez innych naukowców [1-4] wskazują, iż wprowadzenie zmodyfikowanego krzemianu nie jest warunkiem wystarczającym do uzyskania struktury nanokompozytu. Dlatego też, aby poprawić oddziaływanie pomiędzy nanoglinką a polimerem wprowadza się dodatkowe związki nazywane kompatybilizatorami, których wpływają również na poprawę zdyspergowania cząstek nanonapełniacza w osnowie polimeru. Wprowadzenie do układu kompatybilizatora skutkuje tworzeniem wiązań wodorowych między płytkami zmodyfikowanego MMT a grupami funkcyjnymi kompatybilizatora. Wiązania te wzmacniają oddziaływania międzyfazowe oraz powodują wprowadzenie łańcuchów kompatybilizatora i polimeru w przestrzenie międzywarstwowe krzemianu. Wprowadzenie do układu kompatybilizatora wpływa na rodzaj utworzonej struktury nanokompozytu, a także na właściwości mechaniczne i termiczne. Jako kompatybilizatory najczęściej stosuje się: polimery funkcjonalizowane w postaci polietylenu lub polipropylenu szczepionych bezwodnikiem maleinowym lub kwasem akrylowym, kwasy aminowe, silany, styren, a także poli(tlenek etylenu) [5-11].

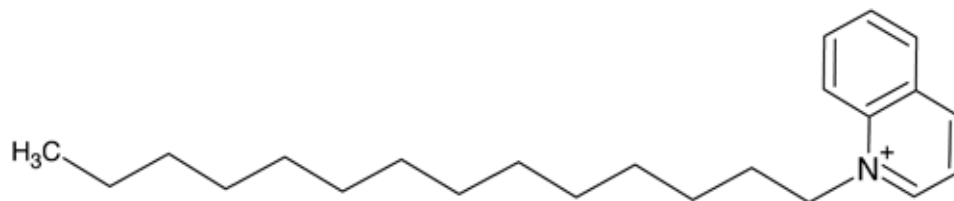
Bazując na przedstawionych wyżej informacjach w prezentowanej pracy omówiono wpływ kompatybilizatora w postaci polietylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym na strukturę oraz właściwości mechaniczne i stabilność termiczną nowych kompozytów na bazie polietylenu i montmorylonitu zmodyfikowanego kationem N-tetradecylocholinoliniowym (TCh). Celem określenia stopnia modyfikacji MMT oraz struktury otrzymanych materiałów wykonano analizę z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) ponadto przeprowadzono analizę termogravimetryczną oraz zbadano właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu dla materiałów zarówno z dodatkiem jak i bez dodatku kompatybilizatora.

## 2. OPIS BADAŃ

Montmorylonit K10 (Sigma-Aldrich) zmodyfikowano za pomocą kationu N-tetradecylocholinoliniowego (rys 1). rozpuszczonej w mieszaninie woda-metanol (1/1 obj.) Stosunek modyfikatora do glinki wynosił 2mmole na 1gram MMT.

Strukturę montmorylonitu przed i po procesie modyfikacji zbadano wykorzystując dyfraktometr rentgenowski X-Pert PRO Systems firmy Philips w zakresie kątów  $2\theta$ : 1-12°.

Materiały na bazie polietylenu (Malen E, typ FABS, 23-D022) zawierające 1, 3 i 5% zmodyfikowanej glinki zarówno bez jak i w obecności kompatybilizatora otrzymano z wykorzystaniem mieszarki-wyłaczarki firmy PROMA. Wyłaczanie prowadzono dla następujących warunków temperaturowych: temperatura strefy zasilania 170°C, temperatura strefy mieszania 185°C, czas mieszania 3 minuty, liczba obrotów 80 obr/min.



Rys. 1. Wzór strukturalny kationu N-tetradecylocholinoliniowego

Fig. 1.. The structural formula of N-tetradecylquinolinium cation

Wytłoczony materiał granulowano, a następnie w celu przygotowania próbek do badań właściwości mechanicznych wtryskiwano kształtki w postaci wiosełek na wtryskarce firmy PROMA. Parametry wtrysku przedstawiono w tabeli 1.

W poniższej tabeli 2 zestawiono skład i nazwy otrzymanych kompozytów.

Do określenia stabilności termicznej wykorzystano termoanalyzer Simultaneous TGA-D-TA Thermal Analysis firmy TA Instruments typ SDT 2960. Badania prowadzono w atmosferze powietrza, zakresie temperatur około 25°C do 600°C. W trakcie pomiaru próbki ogrzewano ze stałą szybkością równą 10°C/min.

### 3. WYNIKI I DYSKUSJA

Modyfikacja montmorylonitu za pomocą kationu N-tetradecylocholinolinyowego miała na celu zwiększenie odległości między płytkami napełniacza, co z kolei miało ułatwić wnikanie polimeru pomiędzy pakiety nanoglinki. Obliczenie zmiany odległości pomiędzy płytkami napełniacza było możliwe dzięki wykonaniu analizy dyfrakcji rentgenowskiej. Na rysunku 2 przedstawiono dyfraktogram montmorylonitu (MMT) przed modyfikacją oraz montmorylonitu zmodyfikowanego kationem N-tetradecylocholinolinyowym (TCh). Na obu przedstawionych

Tab. 1. Parametry wtrysku nanokompozytu

Tab. 1. Injection moulding parameters for the nanocomposite

Ciśnienie wtrysku [bar]	Temperatura cylindra [°C]	Temperatura gniazda formy [°C]	Czas uplastyczniania [min]
250	175	30	3

Tab. 2. Nazwy i skład otrzymanych materiałów

Tab. 2. Designations and composition of obtained materials

Nazwa próbki	PE	TCh	MA
PE/1.5TCh	100	1.5	-
PE/3TCh	100	3	-
PE/5TCh	100	5	-
PE/1.5TCh-MA	100	1.5	10
PE/3TCh-MA	100	3	10
PE/5TCh-MA	100	5	10

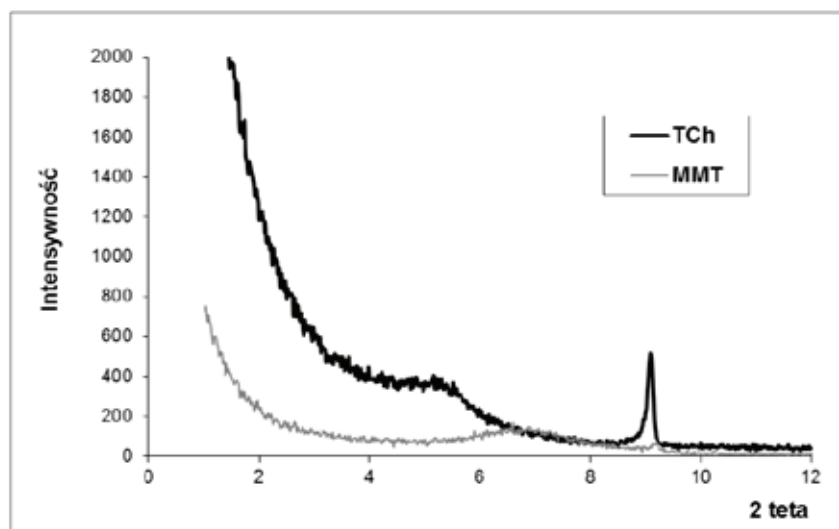
Analizę właściwości mechanicznych takich jak moduł Younga, czy naprężenie przy zerwaniu dla badanych materiałów wykonano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej INSTRON 1193 z wykorzystaniem głowicy 500N i przy szybkości przesuwu trawersy 5cm/min). Analizę powyższych właściwości wykonano dla materiałów w formie wiosełek, po osiem próbek dla każdego rodzaju materiału.

wykresach można zaobserwować sygnały, które odpowiadają płaszczyźnie sieciowej (001). W przypadku czystego montmorylonitu sygnał ten znajduje się w zakresie kątów 6.52° i odpowiada odległości międzypakietowej 1.3 nm, natomiast dla nanoglinki po modyfikacji wartość kąta jest przesunięta w kierunku niższych wartości i znajduje się przy 5.24°, co odpowiada odległości pomiędzy płytkami montmory-

lonitu 1.7 nm. A zatem jednoznacznie można stwierdzić, iż modyfikacja montmorylonitu za pomocą kationu N-tetradecylocholinowego prowadzi do rozsunięcia płytek nanonapełniacza, co może być istotnym czynnikiem w procesie otrzymywania kompozytów polimerowych o strukturze interkalowanej lub eksfoliowanej. Ponadto modyfikacja wpływa na zmianę właściwości montmorylonitu z hydrofilowych na

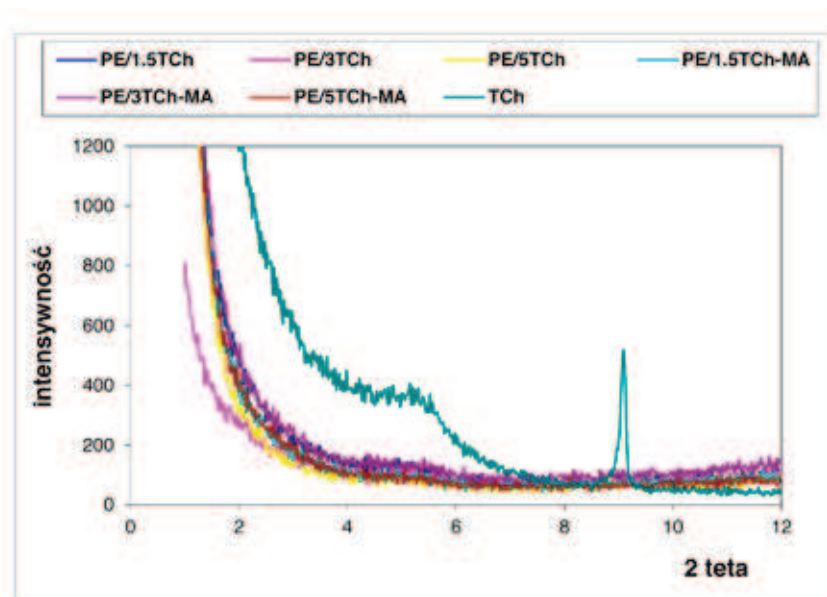
organofilowe, które mogą ułatwiać dyspersję napełniacza w hydrofobowych osnowach polimerowych.

W celu określenia struktury otrzymanych materiałów i wpływu kompatybilizatora na budowę kompozytów analizę XRD wykonano również dla wszystkich próbek na bazie polietylenu. Na rysunku 3 przedstawiono otrzymane dyfraktogramy.



Rys. 2. Dyfraktogram czystego (MMT) i zmodyfikowanego montmorylonitu (TCh)

Fig. 2. Diffractogram of pure (MMT) and modified montmorillonite (TCh)

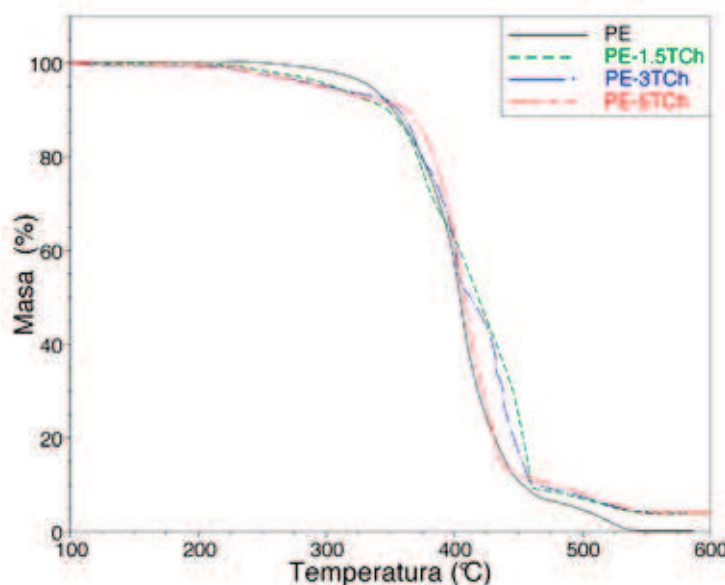


Rys. 3. Dyfraktogramy zmodyfikowanego montmorylonitu (TCh) oraz otrzymanych kompozytów

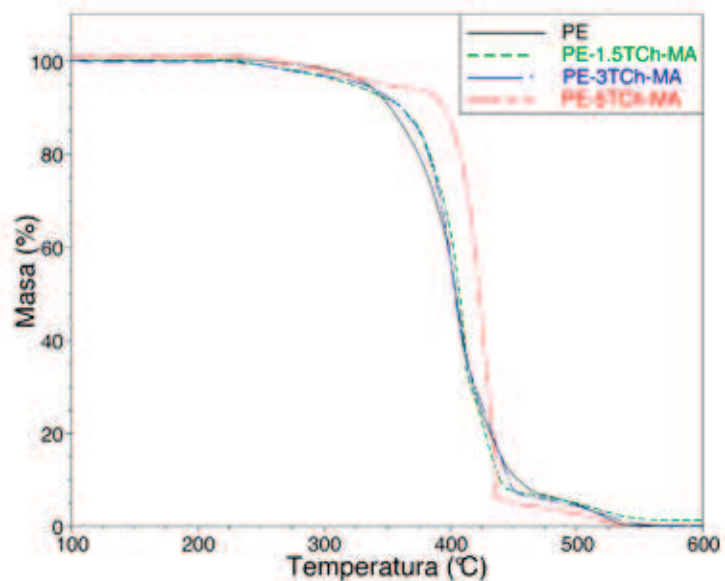
Fig. 3. Diffractograms of modified montmorillonite (TCh) and obtained composites

Na otrzymanych krzywych XRD nie obserwuje się pików pochodzących od nanonapełniacza, co wskazuje iż zmodyfikowany montmorylonit uległ rozwarstwieniu w osnowie polimerowej, co jednoznacznie wskazuje, iż otrzymane nanokompozyty posiadają strukturę eksfoliowaną. Na

strukturę materiałów nie miał wpływu dodatek kompatybilizatora, bowiem eksfoliacja została uzyskana zarówno dla próbek, w których skład wchodził jedynie polietylen oraz zmodyfikowany nanonapełniacz jak i tych, gdzie obecny był polietylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym.



Rys. 4. Krzywe TG dla PE i kompozytów PE z modyfikowanym MMT  
Fig. 4. Thermograms of PE and its composites



Rys. 5. Krzywe TG dla PE i kompozytów z dodatkiem kompatybilizatora  
Fig. 5. Thermograms of PE and its composites with an addition of a compatibilizing agent

W celu określenia wpływu kompatybilizatora na stabilność termiczną wykonano analizę termogravimetryczną otrzymanych materiałów. Na rysunku 4 zestawiono termogramy uzyskane dla materiałów, w których skład wchodził czysty polietylen oraz zmodyfikowany montmorylonit w ilości od 1.5 do 5% (próbki PE/1.5TCh, PE/3TCh, PE/5TCh) oraz dla wyjściowego polietylenu (PE). Otrzymane termogramy jednoznacznie wskazują, iż dodatek napełniacza wpływa znacząco na stabilność termiczną otrzymanych materiałów. Powyżej 1.5% zawartości montmorylonitu w osnowie polimerowej obserwuje się wzrost temperatury dla 10% ubytku masy dla badanych materiałów, a temperatura ubytku 50% masy jest wyższa dla kompozytów niż dla czystego PE bez względu na ilość dodanego napełniacza.

Ubytek masy spowodowany jest poprzez termiczną degradacją zarówno polimeru jak i modyfikatora, przy czym w przypadku kompozytów bardzo istotny wpływ na termiczny rozkład ma dyspersja nanonapełniacza w osnowie polimerowej. Z tego względu do polietylenu poza zmodyfikowanym montmorylonitem wprowadzono kompatybilizator w postaci polietylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym, który miał za zadanie poprawić dyspersję napełniacza w osnowie polimerowej. Na poniższym rysunku 5 przedstawiono termogramy dla czystego polietylenu i kompozytów PE i TCh z dodatkiem 10% kompatybilizatora. Otrzyma-

ne wyniki wskazują, iż otrzymane kompozyty charakteryzują się wyższą temperaturą rozkładu w porównaniu do czystego polietylenu.

Porównując stabilność termiczną wszystkich otrzymanych materiałów stwierdzono, iż najwyższą stabilnością charakteryzował się materiał zawierający 5% nanonapełniacza oraz 10% kompatybilizatora (Tabela 3). Otrzymane wyniki pozwalają wnioskować, iż aby uzyskać materiał o znaczącej stabilności termicznej konieczna jest obecność kompatybilizatora, który dzięki poprawie dyspersji nanoglinki w osnowie polimerowej wpływa na wydłużenie drogi dyfuzji tlenu do polimerów, a także tworzy warstwę zwęgliny na powierzchni polimeru, dzięki czemu również ograniczony jest dostęp powietrza do badanego polimeru.

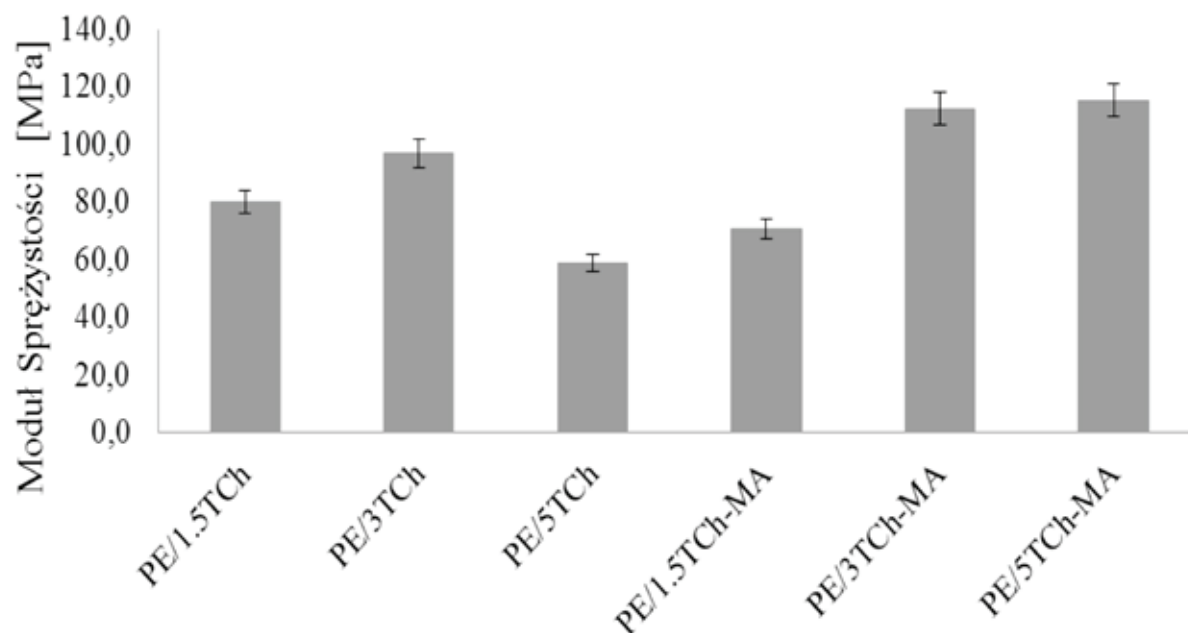
Różnica temperatury przy 10% ubytku masy dla materiału, w którego skład wchodził polietylen i 5% napełniacza, a kompozytu zawierającego dodatkowo kompatybilizator wynosi 33°C, natomiast pomiędzy próbką PE/5TCh-MA a czystym polietylenem 41°C, co potwierdza, że dodatek kompatybilizatora pełni kluczową rolę w poprawie stabilności termicznej kompozytów na bazie PE.

Zbadano również wpływ obecności kompatybilizatora na właściwości mechaniczne kompozytów na bazie polietylenu. Na rysunku 6 przedstawiono zmiany modułu sprężystości w zależności od ilości wprowadzonego nanonapełniacza oraz obecności kompatybilizatora.

**Tab. 3. Temperatury 10 i 50% ubytku masy dla poszczególnych materiałów**

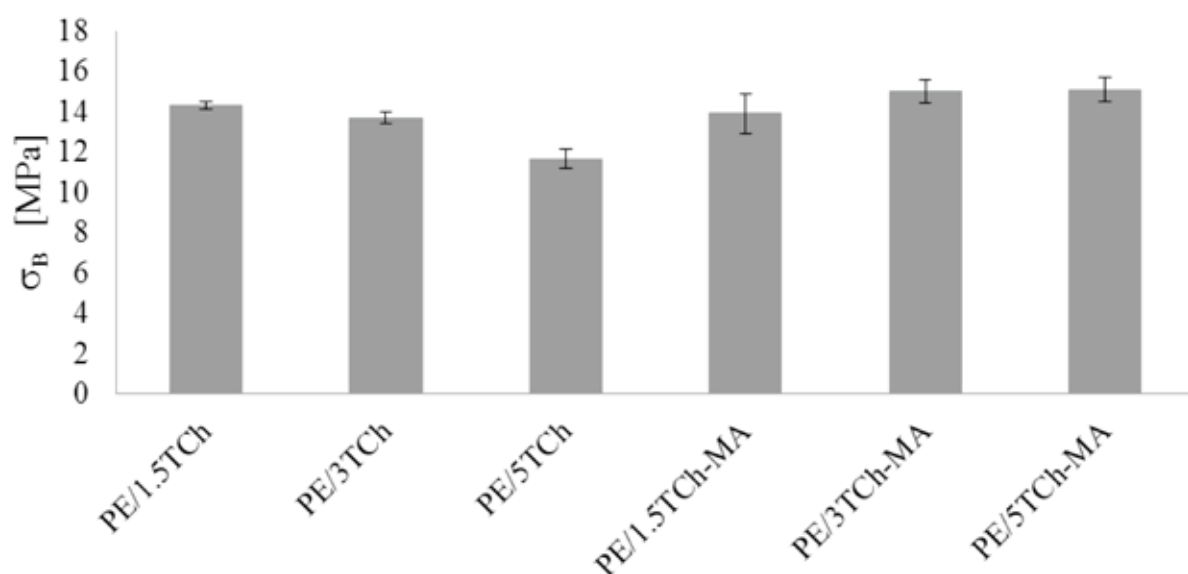
**Tab. 3. Temperatures at 10 and 50 % mass loss in the case of studied materials**

Nazwa próbki	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$
PE	352	404
PE/1.5TCh	346	419
PE/3TCh	356	412
PE/5TCh	360	405
PE/1.5TCh-MA	361	407
PE/3TCh-MA	361	404
PE/5TCh-MA	393	423



Rys. 6. Zależność modułu Younga od składu badanych materiałów

Fig. 6. Dependence of Young modulus on the composition of studied materials



Rys. 7. Wartość naprężenia przy zerwaniu dla poszczególnych kompozytów

Fig. 7. Value of tensile stress at break of studied composites

W przypadku materiałów zawierających polietylen i napełniacz, nie obserwuje się korelacji pomiędzy ilością dodanego zmodyfikowanego napełniacza a wartościami modułu Younga. Otrzymane wyniki mogą sugerować,

iż w przypadku materiałów zawierających powyżej 3% nanoglinki powstają agregaty nanonapełniacza obniżające wartość modułu sprężystości kompozytów. Wyraźny wzrost wartości modułu Younga dla materiałów zawierających

3% i 5% napełniacza obserwuje się po dodaniu kompatybilizatora, co jednoznacznie wskazuje na istotny wpływ polietylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym na wzrost stabilności termicznej oraz wartości modułu Younga badanych układów.

Rysunek 7 przedstawia wartości naprężenia przy zerwaniu ( $s_B$ ) dla poszczególnych kompozytów zarówno bez jak i z dodatkiem kompatybilizatora. Również w przypadku analizy tego parametru uzyskano wzrost wartości dla materiałów, w których skład wchodził polietylen, nanonapełniacz w postaci montmorylonitu modyfikowanego kationem N-tetradecylocholinowym oraz kompatybilizator – polietylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym. Najwyższą wartość naprężenia przy zerwaniu otrzymano dla kompozytu zawierającego 5% nanonapełniacza oraz dodatek kompatybilizatora.

#### 4. PODSUMOWANIE

Otrzymane wyniki wskazują, iż dodatek kompatybilizatora w postaci polietylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym wpływa zarówno na właściwości termiczne jak i mechaniczne kompozytów na bazie polietylenu i montmorylonitu modyfikowanego kationem N-tetradecylocholinowym. Porównując otrzymane wyniki zauważono, że najwyższą stabilność termiczną jak również najwyższe wartości modułu Younga oraz naprężenia przy zerwaniu zanotowano dla próbki PE/5TCh-MA, a więc zawierającej 5% napełniacza oraz 10% kompatybilizatora.

A zatem w celu uzyskania odpowiedniej dyspersji napełniacza w osnowie polimerowej zapewniającej wyższą stabilność termiczną oraz większe wartości parametrów mechanicznych należy zastosować dodatek kompatybilizatora.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Szustakiewicz K. i inni: *Flammability, structure and mechanical properties of PP/OMMT nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability 2011, vol. 96, nr 3, s. 291-294.
2. Paul D.R. i inni: *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*. Polymer 2008, vol. 49, nr 15, s. 3187-3204.
3. Shi D. i inni: *An investigation on the dispersion of montmorillonite (MMT) primary particles in PP matrix*. European Polymer Journal 2007, vol. 43, nr 8, s. 3250-3257.
4. Rajkumar S. i inni: *Montmorillonite/Poly (L-Lactide) microcomposite spheres as reservoirs of antidepressant drugs and their controlled release property*. Asian Journal of Pharmaceutical Sciences 2015, vol. 10, nr 5, s. 452-458.
5. Fuad M.Y.A. i inni: *Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites – effects of processing techniques and maleated polypropylene compatibilizer*. Express Polymer Letters 2010, vol. 4, nr 10, s. 611-620.
6. Żenkiewicz M. i inni: *Permeability of polylactide nanocomposite films for water vapour, oxygen and carbon dioxide*. Polymer Testing 2008, vol. 27, nr 7, s. 835-840.
7. Żenkiewicz M. i inni: *Effects of compatibilizers and electron radiation on thermomechanical properties of composites consisting of five recycled polymers*. Polymer Testing 2008, vol. 27, nr 4, s. 420-427.
8. Gorrasi G. i inni: *Polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone by sodium hydride: from the synthesis of the polymer samples to their thermal, mechanical and barrier properties*. Reactive and Functional Polymers 2012, vol. 72, nr 10, s. 752-756.
9. Zhou S. i inni: *In vitro degradation characteristics of poly-DL-lactide-poly(ethylene glycol) microspheres containing human serum albumin*. Reactive and Functional Polymers 2002, vol. 51, nr 2-3, s. 93-100.
10. Olewnik E. i inni: *Effect of the compatibilizing agent on the structure, mechanical and thermal properties of polylactide filled with modified and unmodified montmorillonite*. Polymer Composites 2014, vol. 35, nr 7, s. 1330-1337.
11. Olewnik E. i inni: *Influence of the compatibilizing agent on permeability and contact angle of composites based on polylactide*. Polymer Composites 2015, vol. 36, nr 1, s. 17-25.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 03-05-2018

Data akceptacji publikacji do druku: 25-06-2018