

# Charakterystyka struktury materiałów przeznaczonych do wytwarzania piezoelektrycznych kompozytów na osnowie polipropylenu<sup>\*)</sup>

Halina Kaczmarek<sup>1),\*\*)</sup>, Bogusław Królikowski<sup>2)</sup>, Ewa Klimiec<sup>3)</sup>, Dagmara Bajer<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.539](https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.539)

**Streszczenie:** Potencjalnie piezoelektryczne kompozyty izotaktycznego polipropylenu (*i*-PP) napełnionego organofilizowanym montmorylonitem (MMT) otrzymano metodą wytłaczania bez dodatku kompatybilizatora. Krystaliczność wytworzonych materiałów badano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), morfologię określano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), a właściwości mechaniczne oceniano na podstawie wytrzymałości na rozciąganie. Stwierdzono, że w kompozytach *i*-PP tworzy się struktura komórkowa i zwiększa się stopień krystaliczności osnowy polimerowej. Właściwości mechaniczne napełnionego montmorylonitem *i*-PP pogarszają się, ale zakres naprężeń, w którym jest spełnione prawo Hooke'a w wypadku kompozytów *i*-PP z dodatkiem 2,5 i 5 % mas. MMT jest podobny do zakresu odpowiadającego nienapełnionemu polipropylenowi.

**Słowa kluczowe:** kompozyty polimerowe, polipropylen izotaktyczny, modyfikowany montmorylonit, SEM, XRD, właściwości mechaniczne.

## Characteristics of the structure of materials designed for the manufacture of piezoelectric composites based on polypropylene

**Abstract:** Composites based on isotactic polypropylene (*i*-PP) modified by organophilized montmorillonite (MMT) have been obtained, as potential piezoelectric materials, by extrusion without addition of compatibilizer. The crystallinity of these products has been studied using X-ray diffraction. The morphology and mechanical properties have been determined by SEM and tensile tests, respectively. The formation of cellular structure was observed in the *i*-PP composites. Also, they exhibit an increase in the degree of crystallinity of the PP matrix when compared to virgin polymer. The parameters characterizing the mechanical properties of montmorillonite-filled *i*-PP are decreased, but the range of stresses for which Hooke's law applies is similar for *i*-PP composites containing 2.5 and 5 wt % MMT as well as for neat PP.

**Keywords:** polymer composites, isotactic polypropylene, modified montmorillonite, SEM, XRD, mechanical properties.

Materiały piezoelektryczne charakteryzują się zdolnością do gromadzenia ładunków elektrycznych w wyniku działania sił mechanicznych, a także deformacją wymiarów pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego [1]. Umieszczenie krystalicznej próbki w stałym polu elek-

trycznym o dużym natężeniu powoduje polaryzację wszystkich cząstek materiału w jednakowym kierunku, zgodnym z kierunkiem pola elektrycznego. Trwale spolaryzowane układy, nazywane elektretami, mogą być stosowane m.in. do produkcji sensorów, przetworników pomiarowych, filtrów elektrycznych, generatorów wysokich napięć i rezonatorów [1–3].

Zjawisko piezoelektryczne występuje w nieorganicznych materiałach krystalicznych o niecentrosymetrycznej budowie kryształu (komórka elementarna nie ma środka symetrii) oraz w niektórych polimerach. Stosunkowo dobrze poznanym polimerem piezoelektrycznym jest poli(fluorek winylidenu) (PVDF), jednak jego praktyczne wykorzystanie jest ograniczone ze względu na stosunkowo wysokie koszty produkcji. Obecnie trwają badania mające na celu znalezienie tanich i łatwych w wytwarzaniu oraz przetwórstwie polimerowych materiałów piezo-

<sup>1)</sup> Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

<sup>2)</sup> Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział w Toruniu, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

<sup>3)</sup> Instytut Technologii Elektronowej, Oddział w Krakowie, ul. Zabłocie 39, 30-701 Kraków.

<sup>\*)</sup> Materiał zawarty w artykule prezentowano w ramach 9. Międzynarodowej Konferencji MoDeSt 2016, 4–8 września 2016 r., Kraków, Polska.

<sup>\*\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: halina@umk.pl

elektrycznych, które mogłyby stanowić alternatywę dla piezoelektryków ceramicznych. Bardzo obiecującą grupą polimerów są poliolefiny, interesujące ze względu na możliwości ich różnorodnej modyfikacji [4–10].

Prosta struktura węglowodorowych makrołańcuchów sprzyja krystaliczności polimeru. Wykazano, że zdolność do gromadzenia ładunku mają tworzywa poliolefinowe o budowie komórkowej, charakteryzującej się występowaniem mikrootworów („jam”) [11–16].

Coraz więcej doniesień literaturowych dotyczy izotaktycznego polipropylenu (*i*-PP), który trwale polaryzuje się w polu elektrycznym [11, 12]. Jest to polimer o dużej regio- i stereospecyficzności, otrzymywany z zastosowaniem odpowiednich katalizatorów metallocenowych lub heterogenicznych układów katalitycznych na bazie związków metalorganicznych różnej generacji. Makrocząsteczki *i*-PP tworzą prawo- (*R*) lub lewoskrętne (*L*) struktury helikalne ( $3_1$ ), w których trzy mery przypadają na jeden skręt helisy [17–19]. Sąsiadujące helisy dzięki oddziaływaniom międzycząsteczkowym organizują się w struktury lamelarne.

Możliwość różnego ułożenia podstawników metylo- wch w stosunku do osi helisy (w górę – gdy kierunek wiązania łączącego grupy metylo- we z łańcuchem polimeru jest zgodny z kierunkiem osi lub w dół – gdy jest przeciwny) skutkuje występowaniem *i*-PP w postaciach morfologicznych:  $\alpha$  – jednoskośnej (rozdziela się odmianę  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$ ),  $\beta$  – heksagonalnej,  $\gamma$  – trójskośnej i smektycznej (mezomorficznej, pseudoheksagonalnej) [17–21].

O rodzaju struktury krystalicznej PP decydują głównie warunki jego krystalizacji (temperatura, ciśnienie, siły ścinające, obecność rozpuszczalnika lub zarodków krystalizacji). Właściwości fizykochemiczne poszczególnych odmian polimorficznych i ich stabilność znacznie się od siebie różnią. Najczęściej *i*-PP występuje w odmianie jednoskośnej – termodynamicznie stabilnej, powstającej podczas krystalizacji ze stopu lub roztworu w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Rozróżnienie odmian *i*-PP jest możliwe za pomocą metody szeroko- kąto- wej dyfrakcji rentgenowskiej, nawet wówczas, gdy w tym samym układzie współistnieją różne typy krystaliczne. Wymienione cztery odmiany polimorficzne *i*-PP wielokrotnie opisywano w literaturze, jednak dyskusja nad strukturą tego polimeru trwa nadal. Ostatnio pojawiło się doniesienie o odkryciu nowej, piątej formy krystalicznej *i*-PP ( $\epsilon$ ), powstającej podczas wzrostu kryształów w zdeformowanej strukturze odmiany  $\alpha$  [22].

W izotaktycznym PP podczas orientacji lub domieszkowania substancjami nieorganicznymi obserwuje się tworzenie budowy komórkowej. Ostatnio stwierdzono, że właściwości piezoelektryczne wykazuje *i*-PP modyfikowany dodatkami na bazie kaolinu [23, 24].

Celem tej pracy był dobór warunków przetwórczych otrzymywania folii kompozytowej na bazie *i*-PP z różnym udziałem napełniacza (organofilizowanego montmorylonitu, MMT), charakterystyka morfologii i krystaliczności zarówno składników, jak i wytworzonego kompozy-

tu, a także ocena ich właściwości mechanicznych. Jest to pierwszy etap projektu dotyczącego polimerowych kompozytów piezoelektrycznych, realizowanego w ramach grantu NCN. Część wyników tej pracy była prezentowana na międzynarodowej konferencji MoDeSt 2016 [25].

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

W badaniach wykorzystano polipropylen izotaktyczny (*i*-PP), Moplen HP456J (Basell Orlen Polyolefins, Polska) oraz Nanomer® I.31PS o gęstości  $d = 1,9 \text{ g/cm}^3$  (Nanocor®, Inc.) – montmorylonit (MMT) modyfikowany solą okta- decylu amoni i silanowym związkiem sprzęgającym. Zawartość organicznego modyfikatora w MMT wynosiła 28–32 % mas.

### Otrzymywanie kompozytów

Kompozyty *i*-PP z organofilizowanym montmorylonitem otrzymywano w procesie wytłaczania miesza- nin w temp. 190–195 °C, z zastosowaniem współbieżnej wytłaczarki dwuślimakowej Bühler BTKS 20/40D. Temperatura głowicy wynosiła 185 °C, średnica ślimaka – 20 mm, prędkość obrotowa – 300 s<sup>-1</sup>. Z wytworzonych granulatów wytłaczano folie za pomocą wytłaczarki jednoślimakowej Plasti-Corder PLV 151 Brabender w temp. 225–235 °C.

Zawartość MMT w kompozycji na osnowie *i*-PP wynosiła 2,5; 5 i 10 % mas. Otrzymano folie o grubości 0,13–0,23 ( $\pm 0,04$ ) mm.

### Metodyka badań

– Obrazy SEM powierzchni oraz przekrojów próbek otrzymano przy użyciu skaningowego mikroskopu elek- tronowego LEO Electron Microscopy Ltd, Anglia, model 1430 VP, z zastosowaniem detektora elektronów wtór- nych (SE). Wybrane próbki obrazowano bez napyłania, resztę pokrywano cienką warstwą Au.

– Analizę rentgenograficzną (XRD) przeprowadzo- no za pomocą aparatu Philips X’Pert PRO Philips Dif- fractometer, z zastosowaniem promieniowania  $\text{CuK}\alpha$  o długości fali 1,54056 Å i filtra Cu. Zakres kątów dy- frakcji wynosił 5–60°. Stopień krystaliczności polimeru ( $X_c$ , %) wyznaczano na podstawie modelu dwufazowego (składającego się z fazy amorficznej i krystalicznej, bez uwzględniania pośrednich faz mezomorficznych):

$$X_c = \frac{A_{cr}}{A_{cr} + A_{am}} \cdot 100 \quad (1)$$

gdzie:  $A_{cr}$ ,  $A_{am}$  – pole powierzchni sygnału fazy, odpo- wiednio, krystalicznej i amorficznej.

Od całkowitego pola powierzchni pod krzywą XRD odjęto pola powierzchni sygnałów pochodzących od napełniacza. Zarejestrowaną krzywą XRD poddano mate-

matycznemu rozkładowi na składowe przy użyciu funkcji Voigta [26], umożliwiającej optymalne dopasowanie.

– Wytrzymałość folii kompozytowej na rozciąganie badano z zastosowaniem próbek w postaci pasków o szerokości 15 mm zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1-3 za pomocą maszyny wytrzymałościowej TIRAtest 27025. Długość odcinka pomiarowego wynosiła 50 mm, siła głowicy – 3 kN. Prędkość posuwu trawersu wynosiła początkowo (tj. w zakresie wydłużenia 0–2 %) 1,0 mm/min, a następnie 100,0 mm/min. Z wykresów siła-wydłużenie wyznaczano naprężenie maksymalne ( $\sigma_m$ , MPa), naprężenie przy zerwaniu ( $\sigma_r$ , MPa), wydłużenie maksymalne ( $\varepsilon_m$ , %) i wydłużenie przy zerwaniu ( $\varepsilon_r$ , %), a także moduł Younga ( $E_f$ ). Odchylenie standardowe pomiarów naprężenia wynosiło 0,4–4,6 MPa, a wydłużenia względnego 0,3–8,3 %.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### Proces przetwórczy

Do wytworzenia kompozytów *i*-PP z dodatkiem organofilizowanego montmorylonitu (Nanomer® I.31PS) zastosowano metodę wytłaczania. Badania wstępne wykazały, że kompozyty takie stanowią potencjalny materiał piezoelektryczny. Folie z kompozytów *i*-PP z modyfikowanym MMT otrzymywano dwuetapowo. Odpowiednie warunki przetwarzania dobrano po serii prób wstępnych.

Jakość oceniana makroskopowo uzyskanych kompozytów była zadowalająca – folie były gładkie, wizualnie homogeniczne, lekko mętne, nie zawierały defektów powierzchniowych. Zastosowany organofilizowany MMT został wystarczająco dobrze zdyspergowany w osnowie *i*-PP. Należy podkreślić, że w procesie wytwarzania nie dodawano żadnych środków ułatwiających przetwórstwo lub kompatybilizatorów, często niezbędnych w wypadku otrzymywania kompozytów PP z napełniaczami

nieorganicznymi [27–30]. Produkcja kompozytu bez użycia kompatybilizatora w istotnym stopniu może wpłynąć na cenę gotowego produktu.

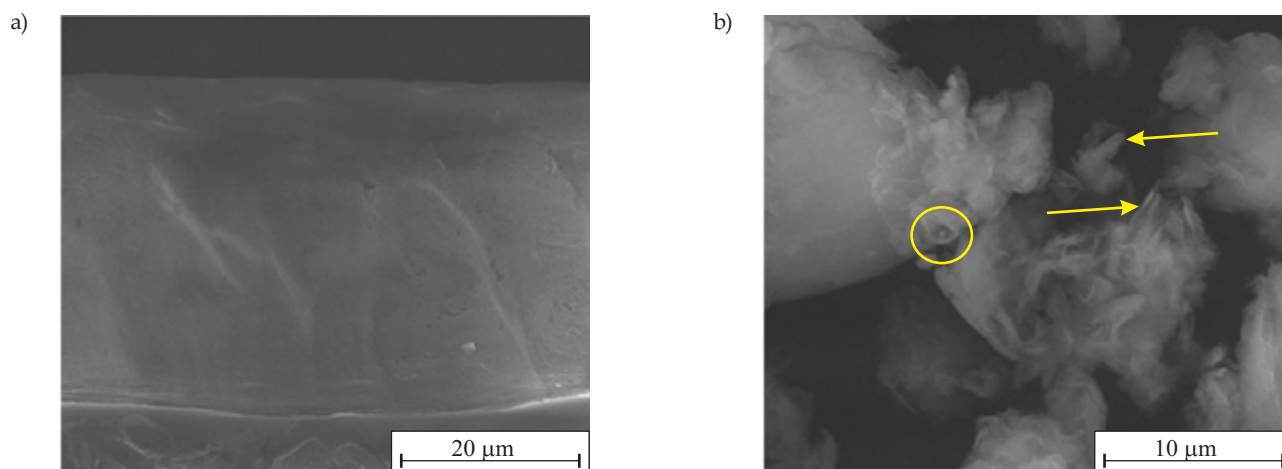
### Morfologia próbek

Analiza SEM próbek niemodyfikowanego *i*-PP w postaci folii wykazała ich stosunkowo jednorodną powierzchnię bez wyraźnych mikrodefektów. Świadczące o homogeniczności *i*-PP obrazy SEM obserwowano też w wypadku przekrojów otrzymanych w wyniku kruchej złamania próbek w ciekłym azocie (rys. 1a).

Obrazy SEM modyfikowanego MMT przedstawiają duże aglomeraty składające się z wielu płytek, w pewnych fragmentach równoległych (wskazano je strzałkami na rys. 1b). Takie struktury są typowe dla minerałów warstwowych takich jak montmorylonit [31]. Pakiety płytek są ułożone przypadkowo, mają nieregularne kształty (oznaczono je kółkami na rys. 1b), a odległości między warstwami są zróżnicowane. Obrazy SEM świadczą o zaburzeniu regularnej struktury MMT wskutek interkalacji cząsteczek organicznego modyfikatora.

Morfologia kompozytów *i*-PP z organofilizowanym montmorylonitem jest bardziej zróżnicowana (rys. 2). Warstwowe układy MMT są rozproszone w osnowie *i*-PP, zwłaszcza w wypadku próbek z małą zawartością MMT, tj. 2,5 i 5 % mas. (na rys. 2a i 2c oznaczone strzałkami). Świadczy to o tym, że proces homogenizacji mieszaniny jest skuteczny w zastosowanych warunkach wytłaczania, a otrzymane materiały wykazują częściowo strukturę nanokompozytu eksfoliowanego. Na zdjęciach 2c i 2e można zaobserwować łączenie się płytek MMT wskutek oddziaływań krawędzi nanocząstek (oznaczone kółkiem). Na tej podstawie można sądzić, że zachodzi flokulacja – zjawisko opisane w literaturze w wypadku podobnych kompozytów polimerowych z udziałem MMT [32].

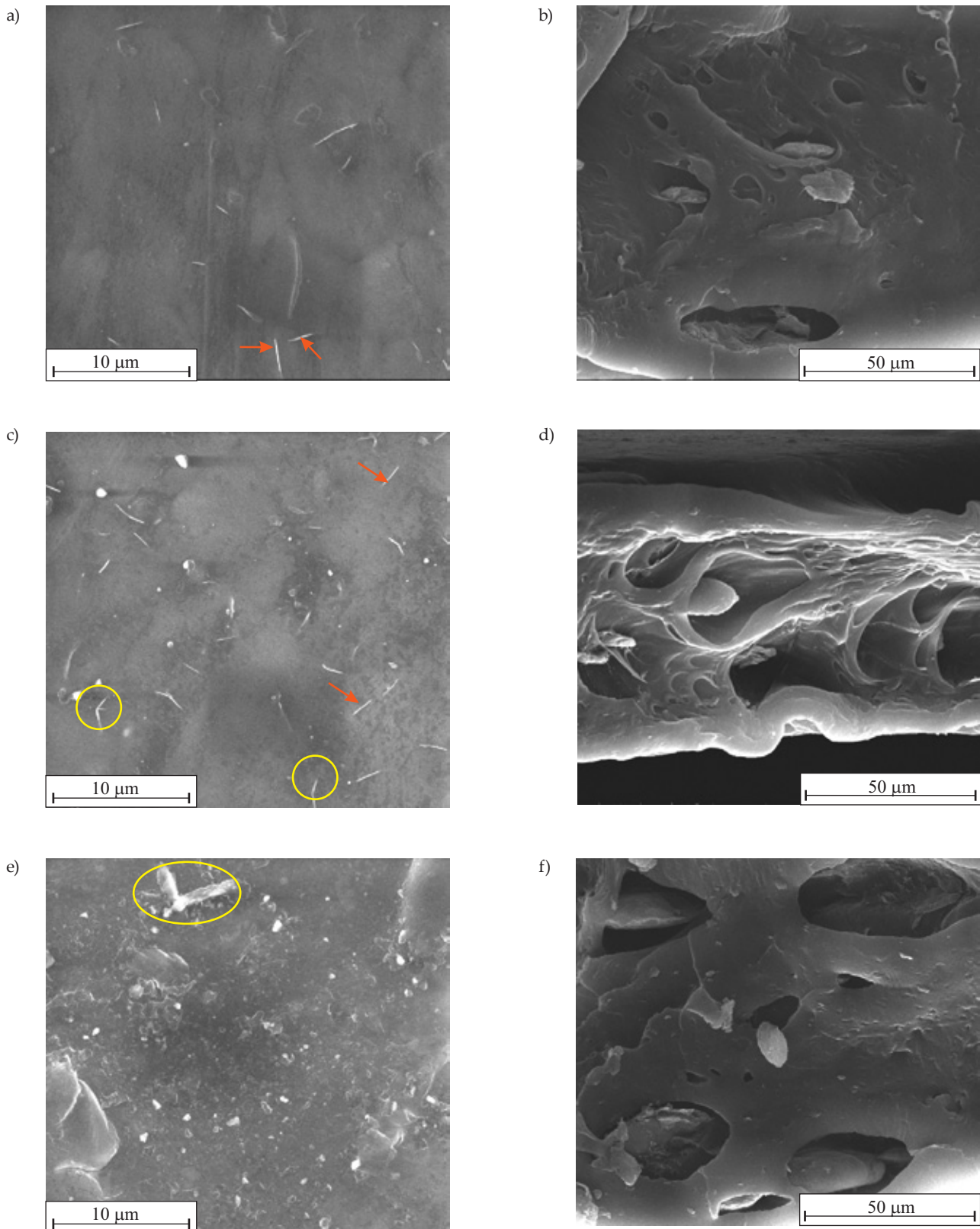
W próbce kompozytu zawierającego 10 % mas. napełniacza nie występują pojedyncze warstwy MMT, a jedy-



Rys. 1. Obraz SEM przełomu próbki: a) folii *i*-PP, b) aglomeratów modyfikowanego MMT; strzałkami wskazano regularne pakiety MMT, kółkami oznaczono mniej uporządkowane struktury

Fig. 1. SEM image of: a) *i*-PP film cross-section, b) modified MMT agglomerates; arrows indicate regular packages of MMT, while the circles show less ordered structures





Rys. 2. Obrazy SEM kompozytów *i*-PP z zawartością organofilizowanego MMT: a, b) 2,5 % mas., c, d) 5 % mas., e, f) 10 % mas.; a, c, e – obrazy powierzchni, b, d, f – przekroje; czerwone strzałki wskazują pojedyncze płytki MMT, kółkami zaznaczono płytki połączone krawędziami wskutek oddziaływań

Fig. 2. SEM images of *i*-PP composites containing: a, b) 2.5 wt %, c, d) 5 wt %, e, f) 10 wt % organophilized MMT; a, c, e – surface images, b, d, f – cross-sections; red arrows indicate single, exfoliated MMT plates, yellow circles mark the tiles bound by edge-to-edge interactions

nie większe aglomeraty, co wskazuje na jego stosunkowo słabą dyspersję w osnowie *i*-PP (rys. 2e). Ponadto, obecne tu są liczne pory (jamy) częściowo wypełnione cząstkami MMT. Taka porowata, komórkowa struktura jest bardzo dobrze widoczna na obrazach SEM przełomów próbek kompozytów (rys. 2b, d, f). Według doniesień literaturowych [3, 11–14], gwarantuje ona odpowiednie właściwości piezoelektryczne kompozytu.

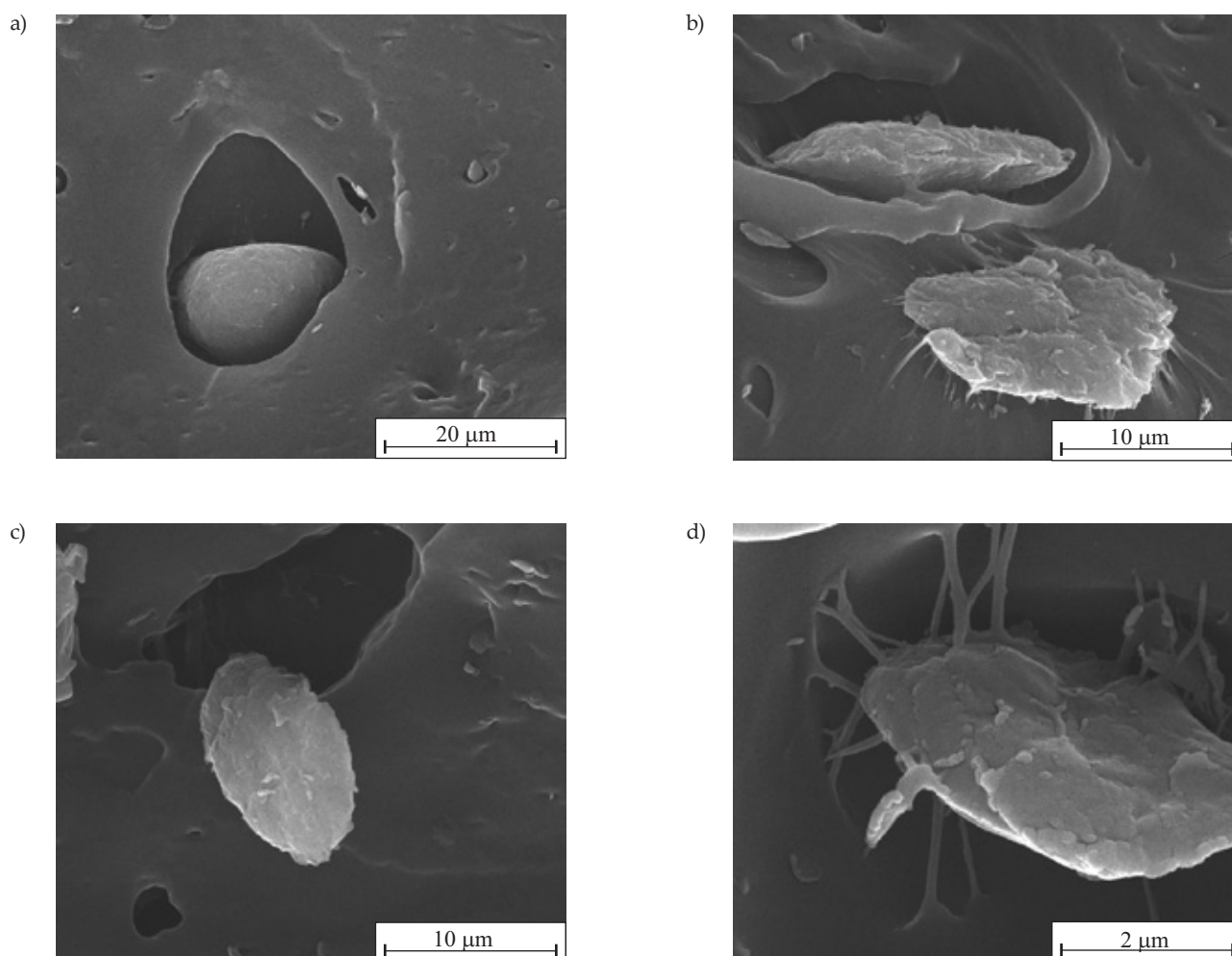
Obrazy SEM (rys. 3) przedstawiają szczegóły morfologii próbek kompozytów poddanych kruchemu złamaniu w ciekłym azocie. Ich struktura nie jest jednorodna, cząstki MMT są w różny sposób zakotwiczone w polimerowej osnowie. Niektóre są luźno ułożone w porach i nie wykazują adhezji do makrocząsteczek *i*-PP (rys. 3a, c), ale można zaobserwować też fragmenty próbek ze składnikami wyraźnie połączonymi za pomocą „cienkich nitek” (rys. 3b, d). Jest to możliwe dzięki organofilizacji MMT, w którym wprowadzone substancje organiczne pełnią jednocześnie rolę kompatybilizatora. Nie stwierdzono natomiast wpływu zawartości napełniacza na wymiary porów tworzących się w kompozycie. Wymiar cząstek

MMT, rzędu nawet kilkudziesięciu mikrometrów, świadczy o tym, że powstał mikrokompozyt. Dokładna analiza zdjęć SEM pozwala stwierdzić także obecność domen nanokompozytu, z udziałem znacznie mniejszych cząstek montmorylonitu.

W wypadku otrzymywania materiałów piezoelektrycznych postacią granulek modyfikatora przyczynia się do powstania oczekiwanej struktury komórkowej. Większa jednorodność układu, uzyskiwana z zastosowaniem kompatybilizatora, mogłaby spowodować zanik tej porowatej struktury.

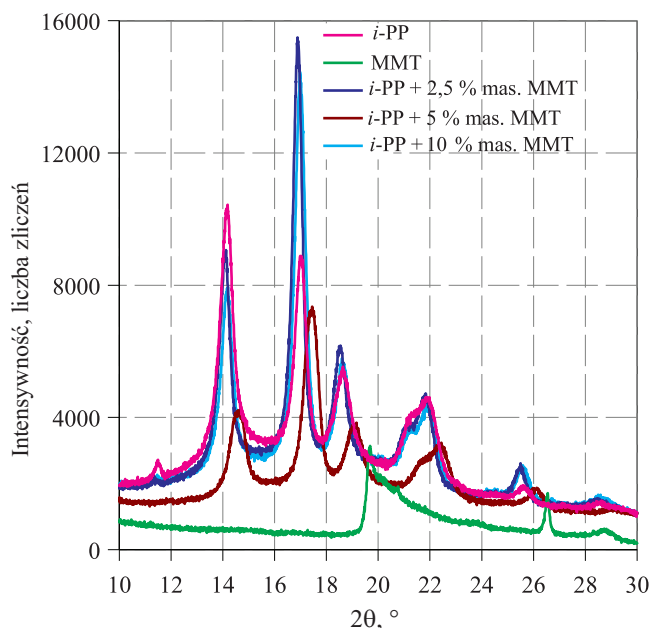
### Rentgenowska analiza dyfraktograficzna (XRD)

Na dyfraktogramie *i*-PP, typowym dla polimeru semikrystalicznego (rys. 4), można zaobserwować refleksy przy  $2\theta$  równym 14,2; 17,0; 18,6; 21,3/21,9; 25,6°, odpowiadające płaszczyznom (110), (040), (130), (111)/(131) i (060). Obserwowany kształt XRD odpowiada strukturze odmiany  $\alpha$  *i*-PP [33, 34]. Obliczony stopień krystaliczności izotaktycznego polipropylenu wynosi ok. 55 %.



Rys. 3. Szczegóły morfologii próbek kompozytu *i*-PP z udziałem MMT (przełomy): a, c) wyraźny brak adhezji cząstek MMT do makrocząsteczek *i*-PP, b, d) wyraźnie połączone składniki kompozytu

Fig. 3. Details of the morphology of *i*-PP containing MMT composite (cross-sections): a, c) significant lack of adhesion of MMT particles to *i*-PP macromolecules, b, d) clearly linked composite components



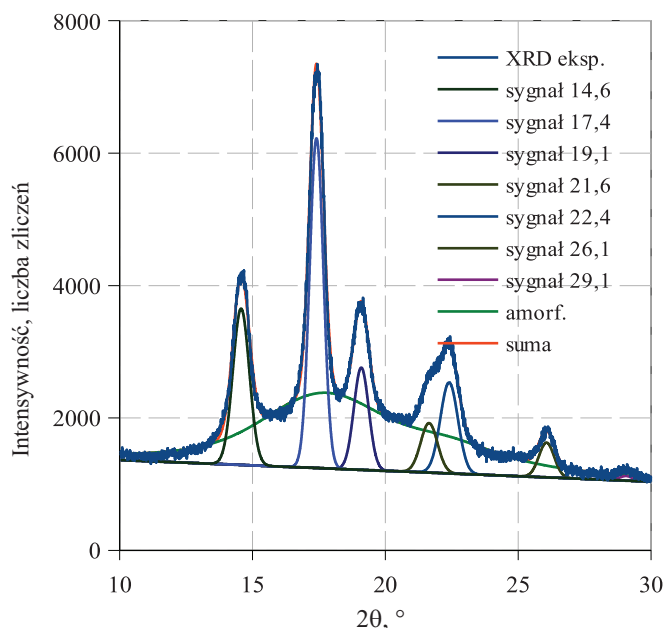
Rys. 4. Dyfraktogramy *i*-PP, MMT i kompozytów *i*-PP zawierających modyfikowany MMT

Fig. 4. XRD patterns of *i*-PP, MMT and *i*-PP composites containing modified MMT

Krzywa XRD napełniacza wykazuje kształt charakterystyczny dla częściowo zmodyfikowanego MMT [35, 36]. Sygnały o małej intensywności przy  $2\theta$ : 8,1; 19,7; 26,5; 34,8; 61,7° wskazują na obecność niewielkiej ilości niezmodyfikowanego MMT. Niektóre z sygnałów są asymetryczne (na przykład 19,7 czy 34,8°), co sugeruje nakładanie się dwóch składowych (np. sygnału od struktur flokulowanych). Poszerzenie sygnałów oraz ich mała intensywność w stosunku do intensywności sygnałów XRD niemodyfikowanego MMT [35, 36] świadczą o wzroście stopnia nieuporządkowania MMT na skutek interkalacji i/lub eksfoliacji w wyniku jego modyfikacji za pomocą soli (oktadecylu amonu) i silanowego związku sprzęgającego.

Krzywe XRD kompozytów *i*-PP z udziałem MMT mają kształt podobny do kształtu krzywych XRD odpowiadających *i*-PP. Sygnały różnią się intensywnością, ich położenie natomiast zmienia się nieznacznie. Na dyfraktogramie próbek kompozytów zawierających 5 % mas. i 10 % mas. MMT są też widoczne refleksy MMT przy  $2\theta$  ok. 8° i 25°. Jedynie *i*-PP z dodatkiem 2,5 % mas. napełniacza można uznać za kompozyt eksfoliowany, ponieważ na krzywej XRD tego kompozytu nie pojawia się sygnał przy  $2\theta$  równym ok. 8°.

Dyfraktogramy *i*-PP i jego kompozytów z MMT poddano matematycznemu rozkładowi w zakresie kąta  $2\theta$  od 10–30°, na składowe odpowiadające wąskim refleksom fazy krystalicznej, szerokiemu sygnałowi pochodzącemu od części amorficznej polipropylenu oraz czynnikowi aparaturowemu (charakterystycznemu dla danego instrumentu), który jest funkcją monotonicznie malejącą ze wzrostem kąta  $2\theta$ . Stwierdzono, że sygnały pochodzące od części krystalicznej najlepiej opisują krzywe



Rys. 5. Przykład rozkładu na sygnały składowe doświadczalnej krzywej XRD próbki *i*-PP z dodatkiem 2,5 % mas. MMT (wartości liczbowe oznaczają maksimum sygnałów fazy krystalicznej)

Fig. 5. Example of deconvolution of experimental XRD curve into component signals for *i*-PP with 2.5 wt % MMT (numerical values denote the maxima of crystalline phase signals)

o kształcie określonym funkcją Voigta. Natomiast najlepsze dopasowanie do niesymetrycznych, szerokich sygnałów pochodzących od części amorficznej *i*-PP uzyskano w wyniku złożenia dwóch przesuniętych względem siebie szerokich pików – jednego określonego funkcją Voigta, drugiego – funkcją Lorentza. Przykład dyfraktogramu próbki *i*-PP z 2,5 % udziałem napełniacza MMT rozłożonego na czynniki składowe przedstawia rys. 5. Wyniki rozkładu matematycznego krzywych XRD pozostałych próbek, wykonanego w analogiczny sposób, prezentują się podobnie.

Dane z dekonwolucji krzywych XRD (położenie sygnału, intensywność, szerokość połowkowa, odległość międzypłaszczyznowa) oraz obliczony stopień krystaliczności *i*-PP zawiera tabela 1. Odległości międzypłaszczyznowe *i*-PP w kompozytach są w przybliżeniu takie same, co wskazuje na brak istotnych zmian w strukturze polimeru w wyniku jego modyfikacji. Szerokości połowkowe (*FWHM*) zmieniają się nieregularnie wraz ze zwiększeniem udziału MMT w kompozycie, trudno więc jednoznacznie określić jego wpływ na rozmiar krystalitów PP.

Interesujące jest to, że wprowadzenie do polimerowej osnowy montmorylonitu powoduje zwiększenie stopnia krystaliczności polipropylenu o ok. 3–10 %. Wskazuje to, że nieorganiczne cząstki mogą działać jak zarodki nukleacji polimeru w toku jego przetwórstwa [37], co jest ważne w wypadku produkcji materiałów piezoelektrycznych. Podobny efekt obserwowano w kompozytach *i*-PP z udziałem haloizytu – krzemianu zaliczanego do grupy minerałów ilastych [38, 39]. Autorzy postulują, że doda-

**T a b e l a 1.** Parametry głównych sygnałów na krzywych XRD odpowiadających: *i*-PP, MMT i kompozytom *i*-PP z udziałem MMT\*)  
**T a b l e 1.** Parameters of main XRD signals for *i*-PP, MMT and *i*-PP composites containing MMT\*)

Symbol próbki	$2\theta, ^\circ$	$FWHM, ^\circ$	$d, \text{Å}$	$X_c, \%$
<i>i</i> -PP	14,2	0,58	6,3	55,0
	17,0	0,52	5,2	
	18,6	0,81	4,6	
	21,9	0,88	4,0	
<i>i</i> -PP + 2,5 % mas. MMT	14,6	0,68	6,1	58,2
	17,4	0,64	5,1	
	19,1	0,80	4,6	
	22,4	0,80	3,6	
<i>i</i> -PP + 5 % mas. MMT	14,1	0,49	6,3	64,2
	16,9	0,43	5,2	
	18,5	0,59	4,8	
	21,8	0,64	4,1	
<i>i</i> -PP + 10 % mas. MMT	14,1	0,54	6,3	64,6
	17,0	0,48	5,2	
	18,6	0,62	4,8	
	21,9	0,65	4,1	

\*)  $2\theta$  – położenie sygnału ( $^\circ$ ),  $FWHM$  – szerokość połowkowa sygnału ( $^\circ$ ),  $d$  – odległość międzypłaszczyznowa ( $\text{Å}$ ),  $X_c$  – stopień krystaliczności (%).

\*)  $2\theta$  – signal position ( $^\circ$ ),  $FWHM$  – signal full width at half maximum ( $^\circ$ ),  $d$  – interplanar distance ( $\text{Å}$ ),  $X_c$  – degree of crystallinity (%).

tek minerałów sprzyja zmianom polimorficznym *i*-PP – w ich obecności może zachodzić transformacja odmiany  $\alpha$  w odmianę  $\beta$ . Stwierdzono też, że morfologia obszarów uporządkowanych tworzących się w *i*-PP zależy nie od charakteru czynnika nukleującego, ale od temperatury krystalizacji [40].

### Właściwości mechaniczne

Krzywe zależności naprężenie-odkształcenie *i*-PP i jego kompozytów z udziałem MMT, wykreślone na podstawie wyników standardowego testu rozciągania, są typowe dla plastomerów. Po początkowym etapie sprężystości (przy małych wydłużeniach względnych)

i przekroczeniu granicy plastyczności próbka ulega prze-ważeniu (tworzy się tzw. szyjka), a następnie zerwaniu. Na podstawie początkowego, prostoliniowego odcinka krzywej wyznaczono moduł Younga i zakres sprężystości, w którym jest spełnione prawo Hooke'a. Tabela 2 przedstawia wyznaczone wartości właściwości mechanicznych badanych próbek. Dodatek MMT do osnowy polipropylenowej powoduje znaczne pogorszenie jej wytrzymałości, o czym świadczą wartości naprężenia maksymalnego i zrywającego ( $\sigma_r$  i  $\sigma_m$ ) oraz modułu Younga ( $E_t$ ) kompozytów, mniejsze niż nienapełnionej osnowy *i*-PP. Jednocześnie maleje też wydłużenie względne (zarówno  $\varepsilon_r$  jak i  $\varepsilon_m$ ), co może być spowodowane niejednorodnością próbek kompozytu, zwiększającą się z zawar-

**T a b e l a 2.** Właściwości mechaniczne *i*-PP i jego kompozytów z udziałem MMT\*)

**T a b l e 2.** Mechanical properties of *i*-PP and its composites with MMT\*)

Symbol próbki	$\sigma_m$ , MPa	$\sigma_r$ , MPa	$\varepsilon_m$ , %	$\varepsilon_r$ , %	$E_t$ , MPa	Granica sprężystości, N/MPa
<i>i</i> -PP	30,5 ± 1,4	30,1 ± 2,2	511,0 ± 8,3	626,0 ± 5,3	1064	40/23,2
<i>i</i> -PP + 2,5 % mas. MMT	29,6 ± 1,0	27,0 ± 0,8	9,5 ± 1,0	539,0 ± 3,2	817	42/22,9
<i>i</i> -PP + 5 % mas. MMT	20,2 ± 1,2	12,9 ± 4,6	5,0 ± 0,3	262,0 ± 8,1	801	43/17,9
<i>i</i> -PP + 10 % mas. MMT	17,2 ± 0,4	1,2 ± 0,4	5,8 ± 0,7	26,6 ± 5,1	515	42/14,3

\*)  $\sigma_m$  – naprężenie maksymalne (MPa),  $\sigma_r$  – naprężenie przy zerwaniu (MPa),  $\varepsilon_m$  – wydłużenie maksymalne (%),  $\varepsilon_r$  – wydłużenie przy zerwaniu (%),  $E_t$  – moduł Younga (MPa).

Granice sprężystości, w której jest spełnione prawo Hooke'a podano w jednostkach siły (N) i w jednostkach naprężenia (MPa), po uwzględnieniu grubości folii.

\*)  $\sigma_m$  – maximum stress (MPa),  $\sigma_r$  – stress at break (MPa),  $\varepsilon_m$  – maximum elongation (%),  $\varepsilon_r$  – elongation at break (%),  $E_t$  – Young's modulus (MPa).

The range of elasticity in which Hooke's law applies is expressed in the force units (N) and stress units (MPa) taking into account the film thickness.



tością montmorylonitu mimo jego organofilizacji, oraz stosunkowo dużymi wymiarami cząstek MMT. Spośród badanych kompozytów na osnowie *i*-PP, najkorzystniejsze właściwości mechaniczne (z wyjątkiem  $\epsilon_m$ ) wykazuje kompozyt z najmniejszym (2,5 % mas.) udziałem MMT, któremu na podstawie XRD przypisano strukturę eksfoliowaną.

W kontekście zastosowań materiałów piezoelektrycznych wytrzymałość na zrywanie nie jest jednak tak istotna, ponieważ materiał tego typu jest poddawany niewielkim obciążeniom. Najważniejszy jest zakres naprężeń, w którym występujące odkształcenia są odwracalne. Granica sprężystości kompozytów *i*-PP z udziałem 2,5 i 5 % mas. MMT (tabela 2) jest zbliżona do granicy sprężystości nienapełnionego *i*-PP. Próbkę kompozytu zawierającego 10 % mas. cząstek MMT charakteryzuje się zdecydowanie najsłabszymi właściwościami mechanicznymi, co ściśle wiąże się z dużą niejednorodnością jej struktury wewnętrznej. Zakres sprężystości dotyczy małych wydłużeń, nieprzekraczających 3 %.

## WNIOSKI

Dodatek cząstek organofilizowanego MMT do osnowy *i*-PP pozwala na wytworzenie kompozytów polimerowych o strukturze komórkowej, korzystnej ze względu na właściwości piezoelektryczne otrzymanych materiałów. Zastosowana metoda i warunki wytłaczania prowadzą do powstania układu niejednorodnego (głównie mikrokompozytu) o stopniu krystaliczności większym niż niemodyfikowanego *i*-PP, co wskazuje na nukleację heterogeniczną. Badania SEM i XRD wykazały, że w kompozycie występują cząstki modyfikowanego MMT w postaci interkalowanej i eksfoliowanej. Pory obecne w osnowie polimerowej wypełniają cząstki napełniacza o wymiarach mikrometrycznych, które mogą wykazywać pewną adhezję do polimeru lub jej całkowity brak. Taka niejednorodna struktura kompozytów *i*-PP/MMT jest przyczyną ich słabszych właściwości mechanicznych przy zrywaniu niż właściwości *i*-PP, jednak obszar sprężystości, istotny w zastosowaniach materiałów piezoelektrycznych, w wypadku *i*-PP i jego kompozytów z udziałem 2,5 i 5 % mas. MMT jest podobny.

Można stwierdzić, że kompozyt *i*-PP napełniony 5 % mas. modyfikowanego MMT stanowi potencjalny materiał piezoelektryczny. Zaletami proponowanej metody ich otrzymywania jest prostota procesu przetworczego, zapewniającego odpowiednią strukturę (krystaliczność i porowatość materiału) oraz użycie tylko dwóch składników (polimeru i napełniacza), bez konieczności dodawania kompatybilizatorów, na ogół stosunkowo drogich i wymagających pracochłonnej syntezy.

## PODZIĘKOWANIE

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki, NCN, Polska (grant nr 2015/17/B/ST8/03396, decyzja z dn. 20.11.2015). Autorzy dziękują mgr. Grzegorzowi Sionkowskie-

mu (Wydział Chemii, UMK, Toruń) za rozkład matematyczny krzywych XRD.

## LITERATURA

- [1] Hilczer H., Małecki J.: „Elektrety i piezopolimery”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992.
- [2] Baur C., Apo D.J., Maurya D. i in.: *Polymer Composites for Energy Harvesting, Conversion and Storage*, ACS Symposium Series **2014**, 1161, 1. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2014-1161.ch001>
- [3] Mellinger A., Gonzalez F.C., Gerhard-Multhaupt R.: *Applied Physics Letters* **2003**, 82, 254. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1537051>
- [4] Niemczyk A., Dziubek K., Czaja K.: *Polimery* **2016**, 61, 610. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.610>
- [5] Salasinska K., Polka M., Gloc M., Ryszkowska J.: *Polimery* **2016**, 61, 255. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.255>
- [6] Zubrowska A., Masirek R., Piorkowska E., Pietrzak L.: *Polimery* **2015**, 60, 331. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.331>
- [7] Krajenta J., Pawlak A., Gałęski A.: *Polimery* **2015**, 60, 664. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.664>
- [8] Szpilska K., Czaja K., Kudła S.: *Polimery* **2015**, 60, 359. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.359>
- [9] Paukszta D., Szostak M., Rogacz M.: *Polimery* **2014**, 59, 165. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.165>
- [10] Maddah H.A.: *American Journal of Polymer Science* **2016**, 6 (1), 1. <http://dx.doi.org/10.5923/j.ajps.20160601.01>
- [11] Zhang X., Sessler G.M., Hillenbrand J.: *Journal of Electrostatics* **2007**, 65, 94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elstat.2006.07.006>
- [12] Tang M., An Z., Xia Z., Zhang X.: *Journal of Electrostatics* **2007**, 5, 203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elstat.2006.08.001>
- [13] Zhang X., Hillenbrand J., Sessler G.M.: *Applied Physics Letters* **2004**, 85, 1226. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1781388>
- [14] Qaiss A., Saidi H., Fassi-Fehri O., Bousmina M.: *Polymer Engineering & Science* **2012**, 52, 2637. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.23219>
- [15] An Z., Mao M., Cang J. i in.: *Journal of Applied Physics* **2012**, 111, 024111. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3679576>
- [16] Mohebbi A., Mighri F., Ajji A., Rodrigue D.: *Advances in Polymer Technology* **2016**, 21 686. <http://dx.doi.org/10.1002/adv.21686>
- [17] Czaja K.: „Poliolefiny”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005, str. 171.
- [18] Gahleitner M., Paulik C.: “Polypropylene and Other Polyolefins”, Chapter 11 w: “Brydson’s Plastics Materials” Eighth Edition (Ed. Gilbert M.), Elsevier, 2017, str. 279–309.



- <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00011-6>
- [19] Gahleitner M., Mileva D., Androsch R. i in.: *International Polymer Processing* **2016**, 31, 618.  
<http://dx.doi.org/10.3139/217.3242>
- [20] Addink E.J., Beintema J.: *Polymer* **1961**, 2, 185.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(61\)90021-0](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(61)90021-0)
- [21] Brückner S., Meille S.V., Petraccone V., Pirozzi B.: *Progress in Polymer Science* **1991**, 16, 361.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0079-6700\(91\)90023-E](http://dx.doi.org/10.1016/0079-6700(91)90023-E)
- [22] Lotz B.: *Macromolecules* **2014**, 47 (21), 7612.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ma5009868>
- [23] Klimiec E., Królikowski B., Machnik M. i in.: *Journal of Electronic Materials* **2015**, 44, 2283.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-015-3719-3>
- [24] Kaczmarek H., Królikowski B., Klimiec E., Kowalonek J.: *Journal of Materials Science – Materials in Electronics* **2017**, 28, 6435.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-016-6329-9>
- [25] Kaczmarek H., Kowalonek J., Królikowski B., Klimiec E.: “X-Ray Diffraction Studies of Fillers Designed to Piezoelectric Polyolefine Composites”, *Materiały “The 9<sup>th</sup> International Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers, MoDeSt 2016”*, Kraków 4–8 września 2016, str. 169.
- [26] Sánchez-Bajo F., Cumbreira F.L.: *Journal of Applied Crystallography* **1997**, 30 (4), 427.  
<http://dx.doi.org/10.1107/S002188989601546>
- [27] Xu X., Liang G., Zhai H. i in.: *European Polymer Journal* **2003**, 39, 1467.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(03\)00015-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(03)00015-6)
- [28] Xu W., Liang G., Wang W. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 88, 3225.  
<http://dx.doi.org/10.1002/app.11973>
- [29] Xu W., Liang G., Wang W., Pan W.-P.: *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 88, 3093.  
<http://dx.doi.org/10.1002/app.11974>
- [30] Studziński M., Jeziórska R., Szadkowska A., Zielecka M.: *Polimery* **2014**, 58, 625.  
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.625>
- [31] Segad M., Jönsson B., Cabane B.: *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 25 425.  
<http://dx.doi.org/10.1021/jp3094929>
- [32] Ray S.S., Okamoto M.: *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, 1539.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>
- [33] Nishino T., Matsumoto T., Nakame K.: *Polymer Engineering & Science* **2000**, 40, 336.  
<http://dx.doi.org/10.1002/pen.11167>
- [34] Favaro M., Branciforti M.C., Bretas R.E.S.: *Materials Research* **2009**, 12, 454.  
<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392009000400014>
- [35] Sun Z., Park Y., Zheng S. i in.: *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, 408, 75.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.007>
- [36] Manias E., Touny A., Wu L. i in.: *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 3516.  
<http://dx.doi.org/10.1021/cm0110627>
- [37] Gahleitner M., Wolfschwenger J., Mileva D.: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* **2016**.  
<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03773-5>
- [38] Liu M., Guo B., Du M. i in.: *Polymer* **2009**, 50, 3022.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.04.052>
- [39] Mingxian L., Zhixin J., Demin J., Changren Z.: *Progress in Polymer Science* **2014**, 39, 1498.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004>
- [40] Mani R.M., Chellaswamy R., Marathe Y.N., Pillai V.K.: *Macromolecules* **2016**, 49, 2197.  
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02466>