

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **213268**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **390410**

(22) Data zgłoszenia: **10.02.2010**

(51) Int.Cl.
C08K 3/34 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
C08G 59/14 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania modyfikatora do polimerów i nanokompozyty polimerowe**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

16.08.2011 BUP 17/11

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.02.2013 WUP 02/13

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ
IM. PROF. IGNACEGO MOŚCICKIEGO,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**IZABELLA LEGOCKA, Warszawa, PL
TALAL J. MOHAMMED AL.-ZAHARI,
Warszawa, PL
EWA WIERZBICKA, Warszawa, PL
OSAZUWA OSAWARU, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jolanta Rosińska

PL 213268 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania modyfikatora do polimerów i nanokompozyty polimerowe z modyfikatorem.

Znane jest modyfikowanie właściwości fizykomechanicznych polimerów przez niewielki dodatek do nich napełniaczy-modyfikatorów o cząstkach w rozmiarach nanometrycznych.

Haloizyt jest minerałem o przekroju warstwowo-rurkowym, którego ok. 30% struktury stanowią sztywne, proste nanorurki o wysokim stosunku L/D. Dotychczas haloizyt stosowano jedynie w postaci natywnego napełniacza do termoplastów i duroplastów. Poprawia on właściwości mechaniczne nanokompozycji, lecz ta zmiana nie jest znacząca. Wynika to ze złej dyspergowalności tego minerału w matrycy polimerowej, spowodowanej hydrofilowym charakterem powierzchni haloizytu. Zastosowanie odpowiedniej modyfikacji tego minerału (ultradźwiękowej i chemicznej) daje możliwość szerszego jego zastosowania jako napełniacza-modyfikatora różnych matryc polimerowych. Zastosowanie wstępnej obróbki minerałów przy pomocy ultradźwięków ma na celu zdefektowanie jego struktury krystalograficznej, a powstałe wskutek tego działania defekty są miejscami aktywnymi, ulegającymi modyfikacji związkami organicznymi. Uzyskane produkty są w konsekwencji, jako związki o hybrydowej budowie nieorganiczno-organiczej, znacznie lepiej dyspergowalne w organicznej matrycy oraz stabilizują strukturę materiału kompozytowego.

K. Hedicke-Hochstotter (Composites Science and Technology, 69 (2009) 330-334) i współpracownicy badali możliwość wykorzystania natywnego (czystego) haloizytu do napełniania poliamidu 6. Nanokompozyty poliamidowe otrzymywano metodą wytlaczania i zawierały 2-5% wagowych haloizytu. Efektywność procesu modyfikacji poliamidu 6 w wyniku napełniania go haloizytem badano stosując dynamiczną analizę mechaniczną (DMA). Metodą tą oznacza się moduł dynamiczny w funkcji temperatury. Jest to parametr istotny z punktu widzenia sztywności polimeru. Poliamid napełniony 2% dodatkiem haloizytu wykazywał wyższą wartość modułu dynamicznego (ok. 10%) w stosunku do czystego PA6. Poza tym oznaczono również parametry wytrzymałości na rozciąganie. Wyniki przeprowadzonych badań wykazują, że np.: dodatek 5% wag. czystego haloizytu do matrycy poliamidowej powoduje wzrost naprężenia o ok. 15 %, a modułu sprężystości przy rozciąganiu o ok. 20% w stosunku do poliamidu 6 niemodyfikowanego.

S. Deng i inni (Composites Science and Technology, 69 (2009) 2497-2505) przeprowadzili badania nad otrzymywaniem żywicy epoksydowej napełnianej zmodyfikowanym haloizytem. Jako związków modyfikujących minerał użyto: octan potasu, krzemionkę oraz chlorek cetylotrimetyloamoniowy. Modyfikacja chemiczna obejmowała mieszanie substratów w środowisku rozpuszczalnika organicznego i wody demineralizowanej w temperaturze 60°C w czasie 5 godz. Proces napełniania żywicy epoksydowej przebiegał dwuetapowo. W pierwszym etapie przy użyciu mieszadła magnetycznego sporządzono przedmieszkę zawierającą 20% haloizytu w żywicy epoksydowej. Następnie została ona wymieszana w młynku kulowym z pozostałą ilością żywicy w temperaturze 60°C przy szybkości obrotów 200 obr./min w czasie 25 godz. Badania wykazały, że przyjęta metoda jest bardzo efektywna jeśli chodzi o zmniejszenie rozmiaru cząstek haloizytu w matrycy epoksydowej, co wiąże się z jego lepszym zdyspergowaniem. Jednak użycie wymienionych wyżej związków organicznych do modyfikacji minerału nie przyniosło zamierzonego efektu - nie nastąpiła interakacja (wnikanie związku organicznego między warstwy minerału). Efektem tego była poprawa tylko jednego z szeregu oznaczonych parametrów mechanicznych. Odnotowano ok. 15% wzrost modułu sprężystości przy rozciąganiu, w stosunku do czystej żywicy epoksydowej. Należy zauważyć iż zawartość haloizytu wynosiła w tym przypadku 10% wag.

Haloizyt modyfikowany sposobem według wynalazku okazał się efektywnym napełniaczem modyfikującym korzystnie właściwości polimerów, zwłaszcza korzystne oddziaływanie modyfikatora według wynalazku stwierdzono w przypadku żywicy epoksydowej i poliamidu 6.

Sposób wytwarzania modyfikatora do polimerów według wynalazku polega na tym, że mieszaninę żelatyny i haloizytu, poddanego wcześniej działaniu pola ultradźwiękowego, w stosunku wagowym żelatyny do haloizytu 0,5-1,5 : 2, ogrzewa się w temperaturze do 80°C w środowisku wodnym, po czym usuwa się wodę i z suchego produktu wytwarza się miałki proszek.

Korzystnie haloizyt poddaje się działaniu ultradźwięków o częstotliwości 250 - 350 kHz przez 2 - 3 godziny.

Korzystnie mieszaninę żelatyny i haloizytu ogrzewa się w wodzie demineralizowanej.

Modyfikator według wynalazku, który stanowi haloizyt modyfikowany żelatyną, uzyskuje się przez roztarcie suchego produktu na miazki, syпки proszek.

Przedmiotem wynalazku są również nanokompozyty polimerowe zawierające zmodyfikowany haloizyt oraz żywice epoksydowe lub poliamid 6.

Nanokompozyty polimerowe, według wynalazku zawierają od 2 do 6% wagowych, w stosunku do żywicy epoksydowej lub poliamidu 6, haloizytu, poddanego uprzednio działaniu pola ultradźwiękowego, modyfikowanego żelatyną przez ogrzewanie w środowisku wodnym, w temperaturze do 80°C, mieszaniny haloizytu i żelatyny w stosunku wagowym żelatyny do haloizytu 0,5 - 1,5 : 2, usunięcie wody i sproszkowanie produktu.

Nanokompozyty polimerowe według wynalazku zawierają korzystnie modyfikowany żelatyną haloizyt poddany uprzednio działaniu ultradźwięków o częstotliwości 250 - 350 kHz przez 2 - 3 godziny.

Nanokompozyty polimerowe według wynalazku zawierają korzystnie modyfikowany żelatyną haloizyt otrzymany przez ogrzewanie mieszaniny żelatyny i haloizytu w wodzie demineralizowanej.

Modyfikowane dodatkiem modyfikatora żywice epoksydowe utwardza się znanym sposobem przez dodanie utwardzacza, którym są utwardzacze aminowe na przykład: trietylenotetraamina (TECZA).

Modyfikowany poliamid 6 otrzymuje się przez zmieszanie w stopie polimeru i modyfikatora, otrzymanego sposobem według wynalazku, w zakresie temperatur od 220 do 240°C.

Wynalazek przedstawiono w przykładach wykonania.

Przykład I.

Haloizyt poddano działaniu pola ultradźwiękowego o mocy 250 kHz przez 3 godziny.

Tak przygotowany haloizyt w ilości 15 cz. wag. zmieszano z 7,5 cz. wag. żelatyny w 100 ml wody demineralizowanej. Reakcję prowadzi się przez 3 godziny w temperaturze 75°C. Otrzymano modyfikator I.

Przykład II.

Haloizyt poddano działaniu pola ultradźwiękowego o mocy 350 kHz przez 2 godziny.

Tak przygotowany haloizyt w ilości 15 cz. wag. zmieszano z 7,5 cz. wag. żelatyny w 100 ml wody demineralizowanej. Reakcję prowadzi się przez 3 godziny w temperaturze 75°C. Otrzymano modyfikator II.

Przykład III.

Haloizyt poddano działaniu pola ultradźwiękowego o mocy 350 kHz przez 2 godziny.

Tak przygotowany haloizyt w ilości 15 cz. wag. zmieszano z 3,75 cz. wag. żelatyny w 100 ml wody demineralizowanej. Reakcję prowadzi się przez 3 godziny w temperaturze 70°C. Otrzymano modyfikator III.

Przykład IV.

Haloizyt poddano działaniu pola ultradźwiękowego o mocy 350 kHz przez 2 godziny.

Tak przygotowany haloizyt w ilości 15 cz. wag. zmieszano z 11,25 cz. wag. żelatyny w 100 ml wody demineralizowanej. Reakcję prowadzi się przez 3 godziny w temperaturze 80°C. Otrzymano modyfikator IV.

Przykłady V-XVI.

Otrzymywanie zmodyfikowanych utwardzonych kompozycji żywic epoksydowych.

Do kompozycji stosowano żywice Epidian 6. Żywicę epoksydową mieszano z modyfikatorem w temperaturze 70°C przez około 1 godzinę. Po schłodzeniu układu do temperatury 30°C dodawano utwardzacz i intensywnie mieszano przez 3-5 minut. Po wylaniu do form na kształtki do badań mechanicznych utwardzano w temperaturze 25°C przez 14 godzin, a następnie w suszarce w temperaturze 90°C przez 2 godziny.

Strukturę kompozycji badano stosując metody: spektroskopię w podczerwieni (FTIR) oraz skaningowy mikroskop elektronowy (SEM). Na widmach FTIR otrzymanych według wynalazku modyfikowanych żywic epoksydowych zarejestrowano zmianę długości fali charakterystycznych dla ugrupowania epoksydowego z 910 do 915 cm^{-1} i 1255 do 1247 cm^{-1} , wskazuje to na zachodzącą modyfikację. Mikrofotografie kompozycji żywica epoksydowa/utwardzacz/modyfikator obrazują bardzo dobre oddziaływanie między fazami obecnymi w układzie. W wyniku modyfikacji uformowała się struktura heterofazowa z bardzo dobrze zdyspergowanym napełniaczem.

Dodanie do żywicy epoksydowej zmodyfikowanego przy pomocy żelatyny haloizytu i następnie jej utwardzenie daje w wyniku produkt o znacznie lepszych właściwościach termicznych, potwierdzonych badaniami na różnicowym kalorymetrze skaningowym i termowadze. Obserwuje się wzrost tem-

peratury zeszklenia żywicy epoksydowej z 103°C (niemodyfikowana) do 115°C przy 4% dodatku modyfikatora haloizyt/żelatyna.

Obserwuje się również korzystny wpływ tego dodatku na wyhamowanie energii uderzenia, bez pogorszenia pozostałych parametrów mechanicznych. Na przykład dodatek 3% wagowych modyfikatora w stosunku do układu żywica epoksydowa/utwardzacz powoduje 3-krotny wzrost udarności Charpy i 10% wzroście modułu sprężystości przy zginaniu.

W tabeli 1 zestawiono receptury kompozycji żywic epoksydowych z modyfikatorami I-IV oraz ich właściwości mechaniczne po utwardzaniu.

Tabela 1
Receptury kompozycji epoksydowych i ich właściwości.

Nr przykładu	Kompozycja: żywica epoksyd, modyfikator utwardzacz [cz. wag]	Udarność Charpy [kJ/m ²]	Wytrzymałość na zerwanie [MPa]	Moduł sprężystości przy zginaniu [MPa]
Porównawczy	Epidian 6 - 100 TECZA - 12	2,0	35	2370
V	Modyfikator I - 2 Epidian 6 - 100 TECZA - 12	4,5	34	2400
VI	Modyfikator I - 4 Epidian 6-100 TECZA - 12	5,5	35	2780
VII	Modyfikator I - 6 Epidian 6-100 TECZA - 12	6	35	2380
VIII	Modyfikator II - 2 Epidian 6 - 100 TECZA - 12	5	33	2442
IX	Modyfikator II - 4 Epidian 6 - 100 TECZA - 12	6,5	35	2481
X	Modyfikator II - 6 Epidian 6 - 100 TECZA - 12	7	36	2380
XI	Modyfikator III - 2 Epidian 6 - 100 TECZA - 12	4	32	2490
XII	Modyfikator III - 4 Epidian 6 - 100 TECZA - 12	4,8	34	2772
XIII	Modyfikator III - 6 Epidian 6 - 100 TECZA - 12	5,3	35	2480
XIV	Modyfikator IV - 2 Epidian 6 - 100 TECZA - 12	5,3	34	2475
XV	Modyfikator IV - 4 Epidian 6 - 100 TECZA - 12	6,2	35,5	2618
XVI	Modyfikator IV - 6 Epidian 6 - 100 TECZA - 12	7	37	2715

Przykłady XVI-XXVIII. Otrzymywanie zmodyfikowanych kompozycji poliamidowych. Do kompozycji stosowano poliamid 6. Kompozyty na osnowie poliamidowej otrzymano metodą w stopie w mieszalniku typu plastomer-Brabender w zakresie temperaturowym od 220 do 240°C z mieszaniny poliamidu i modyfikatora, użytego w ilości od 2 do 6% wagowych w stosunku do 50 cz. wag polimeru.

Strukturę kompozycji zbadano stosując metody: spektroskopię w podczerwieni (FTIR) oraz skaningowy mikroskop elektronowy (SEM). Na widmach FTIR otrzymanego według wynalazku modyfikowanego poliamidu 6 zarejestrowano zmianę długości fali charakterystycznych dla ugrupowania aminowego (-NH) z 3430 do 3435 cm^{-1} , wskazuje to na zachodzącą modyfikację. Obserwowana na mikro-fotografiach SEM struktura napełnionego poliamidu ma charakter heterofazowy, ale z mocnymi oddziaływaniami na granicy faz.

Dodatek do poliamidu 6 haloizytu zmodyfikowanego według wynalazku powoduje poprawę wytrzymałości mechanicznej, w tym m.in.: 3-krotny wzrost udarowości Charpy (pomiar z karbem) oraz 10-25% wzrost pozostałych parametrów mechanicznych. Takie wyniki sugerują wzmacniający wpływ zastosowanego zmodyfikowanego haloizytu na strukturę poliamidu 6.

W tabeli 2 zestawiono receptury kompozycji poliamidu 6 z modyfikatorami I-IV oraz ich właściwości mechaniczne.

T a b e l a 2
Receptury kompozycji poliamidowych i ich właściwości.

Nr przykładu	Kompozycja: poliamid 6 modyfikator [cz.wag]	Udarność Charpy [kJ/m ²]	Wytrzymałość na zerwanie [MPa]	Moduł sprężystości przy zginaniu [MPa]
Porównawczy	PA 6 - 50	7,5	66	1671
XVII	PA 6 - 50 Modyfikator I - 1	9	64	1760
XVIII	PA 6 - 50 Modyfikator I-2	12	68	1800
XIX	PA 6 - 50 Modyfikator I - 3	18	70	1865
XX	PA 6 - 50 Modyfikator II - 1	10	66	1890
XXI	PA 6 - 50 Modyfikator II - 2	15	68	1900
XXII	PA 6 - 50 Modyfikator II - 3	22	71	1969
XXIII	PA 6 - 50 Modyfikator III - 1	8,3	66	1700
XXIV	PA 6 - 50 Modyfikator III - 2	9,4	67	1780
XXV	PA 6 - 50 Modyfikator III - 3	11	68,5	1810
XXVI	PA 6 - 50 Modyfikator IV - 1	10,5	67,5	1838
XXVII	PA 6 - 50 Modyfikator IV - 2	15,2	70	1895
XXVIII	PA 6 - 50 Modyfikator IV - 3	19	72	1945

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania modyfikatora do polimerów, **znamienny tym**, że mieszaninę żelatyny i haloizytu, poddanego uprzednio działaniu pola ultradźwiękowego, w stosunku wagowym żelatyny do haloizytu 0,5 - 1,5 : 2, ogrzewa się w temperaturze do 80°C w środowisku wodnym, po czym usuwa się wodę i suchy produkt poddaje się sproszkowaniu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że haloizyt poddaje się działaniu ultradźwięków o częstotliwości 250 - 350 kHz przez 2 - 3 godziny.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę żelatyny i haloizytu ogrzewa się w wodzie demineralizowanej.

4. Nanokompozyty polimerowe, **znamiennie tym**, że zawierają od 2 do 6% wagowych, w stosunku do żywicy epoksydowej lub poliamidu 6, haloizytu, poddanego wcześniej działaniu pola ultradźwiękowego, modyfikowanego żelatyną przez ogrzewanie w środowisku wodnym, w temperaturze do 80°C, mieszaniny haloizytu i żelatyny w stosunku wagowym żelatyny do haloizytu 0,5 - 1,5 : 2, usunięcie wody i sproszkowanie produktu.

5. Nanokompozyty polimerowe według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że zawierają modyfikowany żelatyną haloizyt poddany uprzednio działaniu ultradźwięków o częstotliwości 250 - 350 kHz przez 2 - 3 godziny.

6. Nanokompozyty polimerowe według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że zawierają modyfikowany żelatyną haloizyt otrzymany przez ogrzewanie mieszaniny żelatyny i haloizytu w wodzie demineralizowanej.