

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **213413**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **390578**

(22) Data zgłoszenia: **01.03.2010**

(51) Int.Cl.

*C08K 3/34 (2006.01)*

*C08K 9/04 (2006.01)*

*C08L 25/06 (2006.01)*

*C08L 63/00 (2006.01)*

*C08J 3/28 (2006.01)*

---

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

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**12.09.2011 BUP 19/11**

(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. Anna Królikowska**

---

**PL 213413 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. Jednak wprowadzenie do hydrofobowej matrycy polimerowej napełniacza o hydrofilowym charakterze powierzchni powoduje problemy związane z jego równomiernym zdyspergowaniem w polimerze. Efektem tego jest niewielka ok. 5% poprawa niektórych parametrów użytkowych przy 10% dodatku napełniacza.

Prowadzone są badania nad zmianą charakteru powierzchni tych napełniaczy, dzięki np. modyfikacji chemicznej struktury minerału lub samej jego powierzchni.

Haloizyt modyfikowany sposobem według wynalazku okazał się efektywnym napełniaczem modyfikującym korzystnie i w dużym stopniu właściwości, zwłaszcza żywicy epoksydowej i polistyrenu.

Sposób wytwarzania modyfikatora do polimerów według wynalazku polega na tym, że mieszaninę haloizytu, poddanego wcześniej działaniu pola ultradźwiękowego, i cynkowej soli kopolimeru etylen-kwas akrylowy, która zawiera 10-20 części wagowych cynkowej soli kopolimeru etylen-kwas akrylowy, w stosunku do 100 części wagowych tej mieszaniny, ogrzewa się w temperaturze do 120°C przez 2-3 godziny w rozpuszczalniku aromatycznym, z dodatkiem bezwodnika kwasu organicznego jako katalizatora, po czym usuwa się rozpuszczalnik i z suchego produktu wytwarza się miazgi proszek.

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

Korzystnie jako rozpuszczalnik stosuje się toluen.

Jako katalizator korzystnie stosuje się bezwodnik maleinowy.

Modyfikator według wynalazku, który stanowi haloizyt modyfikowany cynkową solą kopolimeru etylen-kwas akrylowy, uzyskuje się przez roztarcie suchego produktu na miazgi, sypanki proszek.

Przedmiotem wynalazku są również nanokompozyty polimerowe zawierające zmodyfikowany haloizyt, w szczególności nanokompozyty żywic epoksydowych oraz polistyrenu.

Nanokompozyty polimerowe według wynalazku zawierają od 2 do 6% wagowych, w stosunku do polimeru, haloizytu poddanego uprzednio działaniu pola ultradźwiękowego i modyfikowanego przez ogrzewanie mieszaniny haloizytu i cynkowej soli kopolimeru etylen-kwas akrylowy, która zawiera 10-20 części wagowych cynkowej soli kopolimeru etylen-kwas akrylowy w stosunku do 100 części wagowych tej mieszaniny, w rozpuszczalniku aromatycznym w temperaturze do 120°C, z dodatkiem bezwodnika kwasu organicznego jako katalizatora, następnie usunięcie rozpuszczalnika i sproszkowanie produktu.

Nanokompozyty polimerowe według wynalazku stanowią nanokompozyty żywic epoksydowych.

Nanokompozyty polimerowe według wynalazku stanowią nanokompozyty polistyrenu niskoudarowego.

Nanokompozyty polimerowe według wynalazku korzystnie zawierają modyfikowany cynkową solą kopolimeru etylen-kwas akrylowy haloizyt, poddany uprzednio działaniu ultradźwięków o częstotliwości 250 - 350 kHz przez 2-3 godziny.

Żywice epoksydowe modyfikowane dodatkiem modyfikatora otrzymanego sposobem według wynalazku utwardza się znanym sposobem przez dodanie utwardzacza, którymi są utwardzacze aminowe na przykład: trietylenotetraamina (TECZA).

Polistyren modyfikowany dodatkiem modyfikatora według wynalazku otrzymuje się przez zmieszanie w stopie polimeru i modyfikatora, w zakresie temperatur od 190 do 220°C.

Wynalazek przedstawiono w przykładach wykonania.

**P r z y k ł a d I.**

Haloizyt poddano działaniu pola ultradźwiękowego o mocy 250 kHz przez 3 godziny. 10 cz. wag. cynkowej soli kopolimeru etylen-kwas akrylowy produkcji DuPont, mającej postać mlecznego granulatu o gęstości 0,94 g/cm<sup>3</sup> i MFI = 4,0 g/10 min (190°C/2,16 kg) rozpuszczono w 50 ml toluenu z dodatkiem 1 cz. wag. bezwodnika bursztynowego. Do tego roztworu wprowadzano partiami haloizyt w ilości 90 cz. wag. Reakcję prowadzono przez 2 godziny w temperaturze 100°C. Otrzymano modyfikator I.

**P r z y k ł a d II.**

Haloizyt poddano działaniu pola ultradźwiękowego o mocy 350 kHz przez 2 godziny. Tak przygotowany haloizyt w ilości 85 cz. wag. zmieszano dozując partiami z 15 cz. wag. cynkowej soli kopo-

limeru etylen-kwas akrylowy o charakterystyce fizycznej jak wyżej, rozpuszczonej w 50 ml toluenu z dodatkiem 1 cz. wag bezwodnika maleinowego. Reakcję prowadzono przez 2 godziny w temperaturze 120°C. Otrzymano modyfikator II.

Przykład III.

Halozyt poddano działaniu pola ultradźwiękowego o mocy 350 kHz przez 2 godziny. Tak przygotowany halozyt w ilości 80 cz. wag. zmieszano z 20 cz. wag. cynkowej soli kopolimeru etylen-kwas akrylowy produkcji DuPont, w postaci mlecznego granulatu o gęstości 0,94 g/cm<sup>3</sup> i MFI = 4,0 g/10 min (190°C/2,16 kg) w 50 ml toluenu. Reakcję prowadzono przez 3 godziny w temperaturze 115°C w obecności 1 cz. wag bezwodnika. Otrzymano modyfikator III.

Przykłady IV-XII. 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 utwardzono 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 925 cm<sup>-1</sup> i 1255 do 1232 cm<sup>-1</sup>, wskazuje to na zachodzącą modyfikację. Poza tym zaobserwowano również zmianę długości falowej pasm charakterystycznych dla grupy akrylowej z 1721 na 1715 cm<sup>-1</sup>. Na omawianych widmach FTIR obecne są też pasma przy długości falowej 1034 cm<sup>-1</sup> świadczące o obecności haloizytu w utwardzonej żywicy epoksydowej. Mikrografie kompozycji żywica epoksydowa/utwardzacz/modyfikator obrazują strukturę heterofazową z bardzo dobrze zdyspergowanym napełniaczem.

Dodanie do żywicy epoksydowej haloizytu, zmodyfikowanego przy pomocy cynkowej soli kopolimeru etylen-kwas akrylowy, i następnie jej utwardzenie daje w wyniku produkt o znacznie lepszych właściwościach termicznych, potwierdzonych badaniami na różnicowym kalorymetrze skaningowym. Obserwuje się wzrost temperatury zeszklenia żywicy epoksydowej z 103°C (niemodyfikowana) do 114°C przy 4% dodatku modyfikatora haloizyt/cynkowa sól kopolimeru etylen-kwas akrylowy.

Obserwuje się również korzystny wpływ tego dodatku na wzrost odporności na uderzenie, bez pogorszenia pozostałych parametrów mechanicznych. Na przykład dodatek 2% wagowych modyfikatora w stosunku do układu żywica epoksydowa/utwardzacz powoduje 5-krotny wzrost udarności Charpy przy jednoczesnym 35% wzroście odporności na zginanie i 46% wzroście modułu sprężystości przy zginaniu.

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

Tabela 1. Receptury kompozycji epoksydowych i ich właściwości. Zastosowany utwardzacz TECZA - 12 cz. wag.

Nr przykładu	Kompozycja: żywica epoksyd, modyfikator [cz. wag]	Udarność Charpy [kJ/m <sup>2</sup> ]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Moduł sprężystości przy zginaniu [MPa]
1	2	3	4	5
Porównawczy	Epidian 6 - 100	2,0	64	2370
IV	Epidian 6 - 100 Modyfikator I - 2	7,5	73	2800
V	Epidian 6 - 100 Modyfikator I - 4	7,9	78	2940
VI	Epidian 6 - 100 Modyfikator I - 6	8,8	75	2450
VII	Epidian 6 - 100 Modyfikator II - 2	9	87	3618
VIII	Epidian 6 - 100 Modyfikator II - 4	9,5	89	3600
IX	Epidian 6 - 100 Modyfikator II - 6	11	88	3530
X	Epidian 6 - 100 Modyfikator III - 2	8,2	79	3132

cd. tabeli 1

1	2	3	4	5
XI	Epidian 6 - 100 Modyfikator III - 4	8,9	83	3451
XII	Epidian 6 - 100 Modyfikator III - 6	10	78	3336

P r z y k ł a d y XIII-XXIV. Otrzymywanie zmodyfikowanych kompozycji polistyrenowych. Do kompozycji stosowano polistyren niskoudarowy. Kompozyty na osnowie polistyrenowej otrzymano metodą w stopie w mieszalniku typu plastomer-Brabender w zakresie temperaturowym od 190 do 210°C z mieszaniny polistyrenu i modyfikatora, użytego w ilości od 2 do 6% wagowych w stosunku do 50 cz. wag. polimeru.

Dodatek do polistyrenu haloizytu zmodyfikowanego według wynalazku powoduje poprawę wytrzymałości mechanicznej, w tym m.in.: 3-krotny wzrost udarności Charpy (pomiar bez karbu) oraz wytrzymałości na zginanie przy 7-krotnym wzroście modułu sprężystości przy zginaniu. Takie wyniki sugerują wzmacniający wpływ zastosowanego zmodyfikowanego haloizytu na strukturę polistyrenu.

W tabeli 2 zestawiono receptury kompozycji polistyrenu z modyfikatorami I-III oraz ich właściwości mechaniczne.

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

Nr przykładu	Kompozycja: polistyren modyfikator [cz. wag]	Udarność Charpy [kJ/m <sup>2</sup> ]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Moduł sprężystości przy zginaniu [MPa]
Porównawczy	PS-50	1,8	14	460
XIII	PS-50 Modyfikator I - 1	2	20	1600
XIV	PS-50 Modyfikator I - 2	2,4	24	1850
XV	PS-50 Modyfikator I - 3	2,7	26	1990
XVI	PS-50 Modyfikator II - 1	2,5	29	2700
XVII	PS-50 Modyfikator II - 2	2,9	31,5	3048
XVIII	PS-50 Modyfikator II - 3	3,8	34	3214
XIX	PS-50 Modyfikator III - 1	2,3	27	2940
XX	PS-50 Modyfikator III - 2	2,8	29	3100
XXI	PS-50 Modyfikator III - 3	3,2	31	3150

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania modyfikatora do polimerów, **znamienny tym**, że mieszaninę haloizytu, poddanego wcześniej działaniu pola ultradźwiękowego, i cynkowej soli kopolimeru etylen-kwas akrylowy, która zawiera 10-20 części wagowych cynkowej soli kopolimeru etylen-kwas akrylowy w stosunku do 100 części wagowych tej mieszaniny, ogrzewa się w temperaturze do 120°C przez 2-3 godziny, w rozpuszczalniku aromatycznym, z dodatkiem bezwodnika kwasu organicznego jako katalizatora, po czym usuwa się rozpuszczalnik i z suchego produktu wytwarza się miałki proszek.

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 jako rozpuszczalnik stosuje się toluen.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się bezwodnik maleinowy.

5. Nanokompozyty polimerowe, **znamiennie tym**, że zawierają od 2 do 6% wagowych w stosunku do polimeru, haloizytu poddanego uprzednio działaniu pola ultradźwiękowego i modyfikowanego przez ogrzewanie mieszaniny haloizytu i cynkowej soli kopolimeru etylen-kwas akrylowy, która zawiera 10-20 części wagowych cynkowej soli kopolimeru etylen-kwas akrylowy w stosunku do 100 części wagowych tej mieszaniny, w rozpuszczalniku aromatycznym, w temperaturze do 120°C, z dodatkiem bezwodnika kwasu organicznego jako katalizatora, następnie usunięcie rozpuszczalnika i sproszkowanie produktu.

6. Nanokompozyty polimerowe według zastrz. 5, **znamiennie tym**, że stanowią nanokompozyty żywic epoksydowych.

7. Nanokompozyty polimerowe według zastrz. 5, **znamiennie tym**, że stanowią nanokompozyty polistyrenu niskoudarowego.

8. Nanokompozyty polimerowe według zastrz. 5, **znamiennie tym**, że zawierają modyfikowany cynkową solą kopolimeru etylen-kwas akrylowy haloizyt, poddany uprzednio działaniu ultradźwięków o częstotliwości 250 - 350 kHz przez 2-3 godziny.

