



RADA NAUKOWA DYSCYPLINY NAUKI CHEMICZNE

ROZPRAWA DOKTORSKA

**w formie zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów
naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne**

mgr inż. Martina Wieczorek

**WPŁYW MODYFIKOWANEGO HALOIZYTU NA
STRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW NA
OSNOWIE WYBRANYCH WIELKOTONAŻOWYCH
POLIMERÓW TERMOPLASTYCZNYCH**

*Effect of modified halloysite on the structure and properties of
selected commodity thermoplastic matrix composites*

DZIEDZINA: Nauki ścisłe i przyrodnicze
DYSCYPLINA: Nauki chemiczne

PROMOTOR PRACY

DR HAB. INŻ. JOLANTA TOMASZEWSKA
POLITECHNIKA BYDGOSKA IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH

Bydgoszcz, 2024

Niniejszą pracę pragnę zadedykować moim rodzicom, wspaniałej mamie ***Halinie Wieczorek***, której pragnę w ten sposób podziękować za bezgraniczną miłość, wsparcie i troskę, oraz wspaniałemu tacie ***Jerzemu Wieczorkowi***, któremu dziękuję za obecność mimo dzielącej nas odległości.

Główne podziękowania kieruję do mojej Pani Promotor ***dr hab. inż. Jolanty Tomaszewskiej prof. PBS*** za inspirację twórczą, cenne uwagi, ogromną cierpliwość i poświęcony popołudniami czas.

Dziękuję również Pracownikom ***Zakładu Technologii Polimerów i Powłok Ochronnych PBS*** za pomoc i stworzenie przyjaznych warunków do realizacji badań.

Podziękowania pragnę również złożyć ***Bożenie Kwasek*** oraz ***personelowi Oddziału Klinicznego Onkologii B*** w Centrum Onkologii w Bydgoszczy za okazaną troskę, psychiczne wsparcie i pomoc w walce z nierównym przeciwnikiem.

Na końcu pragnę podziękować ***mojej Rodzinie, Przyjaciółom i Bliskim***, którzy zawsze widzą we mnie więcej niż ja sama.

SPIS TREŚCI

1. WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ	6
2. WSTĘP	7
2.1 HALOIZYT	7
2.1.1 Struktura i właściwości	7
2.1.2 Zastosowanie	8
2.1.3 Cel i metody modyfikacji nanorurek haloizytowych	9
2.2 POLIMERY TERMOPLASTYCZNE	11
2.3 POLI(CHLOREK WINYLU)	12
2.3.1 Synteza	12
2.3.2 Właściwości i zastosowanie	13
2.3.3 Kompozyty poli(chlorku winylu) z haloizytem	13
2.4 POLIETYLEN WYSOKIEJ GĘSTOŚCI	21
2.4.1 Właściwości i zastosowanie	21
2.4.2 Kompozyty polietylenu wysokiej gęstości z haloizytem	21
3. HIPOTEZA, CELE BADAWCZE	27
4. ARTYKUŁY NAUKOWE STANOWIĄCE CYKL PUBLIKACJI ROZPRAWY	28
5. UZASADNIENIE SPÓJNOŚCI TEMATYCZNEJ CYKLU PUBLIKACJI ROZPRAWY ...	30
6. METODYKA BADAWCZA	32
7. OPIS BADAŃ SKŁADAJĄCYCH SIĘ NA ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ	41
7.1 ANALIZA STRUKTURY HALOIZYTU PRZED I PO MODYFIKACJI	41
7.2 ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW	45
7.2.1 Właściwości przetwórcze	45
7.2.2 Właściwości strukturalne	49
7.2.3 Właściwości mechaniczne	53
7.2.4 Właściwości termiczne	58
8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	62
9. LITERATURA	69
10. STRESZCZENIE	80
11. ABSTRACT	81
12. DOROBEK NAUKOWY AUTORA ROZPRAWY	82
12.1 PUBLIKACJE NAUKOWE	82
12.2 ROZDZIAŁ W MONOGRAFII NAUKOWEJ	83
12.3 AKTYWNE UCZESTNICTWO W KONFERENCJACH NAUKOWYCH	83
12.4 NAGRODY	83
13. ZAŁĄCZNIKI	84
13.1. KOPIE ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH STANOWIĄCYCH CYKL PUBLIKACJI ...	84

Publikacja [P1] Effect of Calcinated Halloysite on Structure and Properties of Rigid Poly(Vinyl Chloride) Composites.....	84
Publikacja [P2] Preparation, Characterization and Tailoring Properties of Poly(Vinyl Chloride) Composites with the Addition of Functional Halloysite–Lignin Hybrid Materials	107
Publikacja [P3] The Effect of Silanized Halloysite Nanotubes on the Structure of Polyethylene–Based Composite.....	133
Publikacja [P4] Poly(Vinyl Chloride) Composites Reinforced with Wood Flour and Calcinated Halloysite	154
Publikacja [P5] Influence of Halloysite Nanotubes on Processing, Structural and Thermal Properties of Poly(Vinyl Chloride)/High-density Polyethylene Composites with Wood Flour	171
13.2 OŚWIADCZENIE AUTORA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	180
13.3 OŚWIADCZENIA WSPÓLAUTORÓW ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH	184

1. WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

- a_{cU}** – udarność (ang. *Impact strength*),
alk-HNT – alkalizowane nanorurki haloizytowe (ang. *Alkalized halloysite nanotubes*),
DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. *Differential Scanning Calorimetry*),
DMTA – dynamiczna analiza termomechaniczna (ang. *Dynamic Mechanical Thermal Analysis*),
EDS – spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (ang. *Energy Dispersive Spectroscopy*),
E_t – moduł sprężystości przy rozciąganiu (ang. *Young modulus*),
E' – moduł zachowawczy (ang. *Storage modulus*),
FTIR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*),
H – twardość Shore'a w skali D (ang. *Shore D hardness/ toughness*),
HA – haloizyt z kopalni Dunino (Polska) (ang. *Halloysite from Dunino mine*),
HDPE – polietylen wysokiej gęstości (ang. *High Density Polyethylene*),
HDT – temperatura ugięcia pod obciążeniem (ang. *Heat Deflection Temperature*),
HMDS – heksametylodisilazan (ang. *Hexamethyldisilazane*),
HNT – nanorurki haloizytowe (ang. *Halloysite nanotubes*),
KHA – kalcynowany haloizyt pochodzący z kopalni Dunino (Polska) (ang. *Calcinated halloysite from Dunino mine*),
L*a*b* – parametry barwy L* (jasność), a* (udział barwy czerwonej/zielonej), b* (udział barwy żółtej/niebieskiej) (ang. *Color parameters L* (brightness), a* (proportion of red/green color), b* (proportion of yellow/blue color)*),
m-HNT – szczepione HMDS nanorurki haloizytowe (ang. *HMDS-grafted halloysite nanotubes*),
M_E – moment obrotowy w stanie równowagi (ang. *Equilibrium torque*),
M_X – maksymalny moment obrotowy (ang. *Maximum values of torque*),
PVC – poli(chlorek winylu) (ang. *Poly(vinyl chloride)*),
RM – masa resztkowa (ang. *Residual mass*),
S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET (ang. *BET surface area*),
SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *Scanning Electron Microscopy*),
SEM/EDS – skaningowa mikroskopia elektronowa z mapowaniem elementarnym EDS (ang. *Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy*),
T_c – temperatura krystalizacji (ang. *Crystallization peak*),
T_g / T_{g tan δ} – temperatura zeszklenia (ang. *Glass Transition Temperature*),
TGA – analiza termogravimetryczna (ang. *Thermogravimetric Analysis*),
T_m – temperatura topnienia (ang. *Melting temperature*),
T_{X%} – temperatura ubytku x% masy próbki (ang. *x% Weight losses of the sample*),
t_x – czas potrzebny do osiągnięcia maksymalnego momentu obrotowego (ang. *Time to reach maximum torque*),
X_c – stopień krystaliczności (ang. *Degree of crystallinity*),
XRD – dyfrakcja rentgenowska (ang. *X-Ray diffraction analysis*),
VST – temperatura mięknięcia Vicata (ang. *Vicat softening temperature*),
ε_B – wydłużenie przy zerwaniu (ang. *Elongation at break*),
σ_M – wytrzymałość (maksymalne naprężenie) (ang. *Tensile strength*),
σ_Y – naprężenie na granicy plastyczności (ang. *Yield stress*),
ΔE – różnica barwy (ang. *Color difference*),
ΔH_m – entalpia (ang. *Melting enthalpy*).

2. WSTĘP

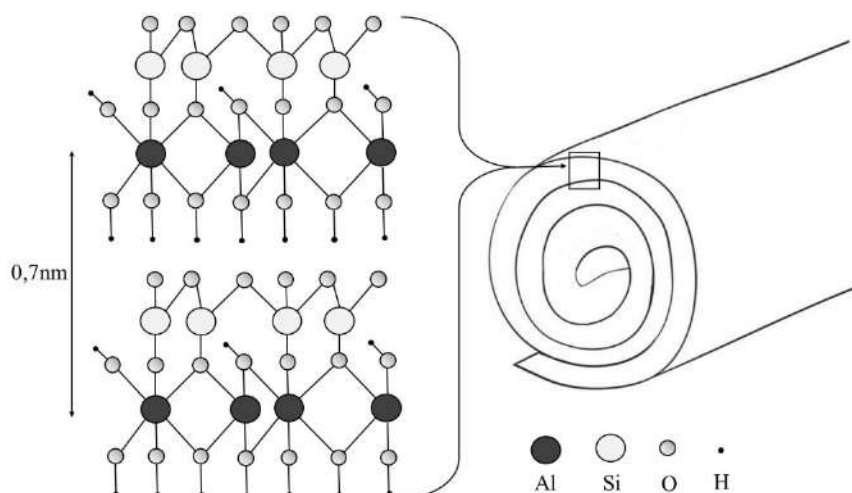
2.1 HALOIZYT

Haloizyt jest minerałem ilastym zaliczanym do gromady krzemianów warstwowych. Występuje naturalnie w różnych formach strukturalnych, a jego nazwa została po raz pierwszy użyta przez belgijskiego geologa Omaliusa d'Halloya w 1826 roku, który zaobserwował w strukturze minerału wyższą zawartość wody w porównaniu do kaolinu. Do roku 1930 korzystano z określenia haloizyt dla różnych form morfologicznych, natomiast w późniejszych latach naukowcy zaczęli korzystać z takich określeń jak "uwodniony haloizyt", "metahaloizyt", "embrionalny haloizyt" i innych, natomiast finalnie przyjęto określenie „haloizyt” [1]. Haloizyt oraz inne minerały ilaste powstają w wyniku wietrzenia i hydrotermalnej modyfikacji między innymi skał wulkanicznych i pumeksu. Struktura i właściwości haloizytu zależą od miejsca jego występowania. Minerał można zlokalizować w takich regionach jak USA (stan Utah), Chiny (prowincje Kuejczou, Junnan i Hunan), Tajlandia (prowincja Ranong) i Argentyna (prowincja Rio Negro). Jedno z największych złóż haloizytu na świecie występuje także w Polsce w powiecie legnickim (Dunino) [2].

2.1.1 Struktura i właściwości

Ze względu na skład i strukturę chemiczną haloizyt jest zaliczany do grupy kaolinitu. W porównaniu do innych minerałów z tej grupy wyróżnia się obecnością cząsteczek wody pomiędzy poszczególnymi warstwami. Uwodniona postać haloizytu 10\AA składa się z warstwy pojedynczej minerału o grubości 7\AA oraz monowarstwy wody 3\AA . Ogólny wzór chemiczny haloizytu $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, gdzie $n = 0$ lub 2 opisuje odpowiednio odwodnioną lub uwodnioną postać minerału, przy czym skład chemiczny może ulegać zmianie ze względu na obecność zanieczyszczeń [3].

Haloizyt jest dioktaedrycznym minerałem, w którym jednej warstwie oktaedrycznej jest przyporządkowana jedna warstwa tetraedryczna. W sprzyjających warunkach geologicznych sąsiadujące warstwy oktaedryczna AlO_6 i tetraedryczna SiO_4 ulegają zwinięciu tworząc postać wielowarstwowych rurek. Różne warunki krystalizacji oraz miejsce występowania przyczyniły się do powstania rozbudowanej morfologii cząstek haloizytowych, wyróżnia się struktury rurkowe, sferoidalne, płytkowe oraz nieregularne [4][5]. Na rysunku 1 przedstawiono schematyczną strukturę krystaliczną odwodnionej nanorurki haloizytowej.



Rys. 1. Budowa nanorurki haloizytowej 7\AA

Zewnętrzna warstwa krzemianowa zawiera grupy siloksanowe (Si-O-Si), natomiast wewnętrzna uwodniony tlenek glinu Al-OH, na krawędziach ścian natomiast obecne są grupy Al-OH i Si-OH. Odległość między warstwami wynosi 0,7nm i są one połączone między sobą prawdopodobnie wiązaniami wodorowymi. W haloizycie 7Å i 10Å odległość pomiędzy dwoma sąsiednimi warstwami jest taka sama [6][7].

2.1.2 Zastosowanie

Z uwagi na wysoką powierzchnię właściwą, HNT w postaci nanorurek charakteryzuje się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi, zdolnością wymiany jonowej, biokompatybilnością i odpornością termiczną, zatem można stwierdzić, że minerał o takiej strukturze może być dobrą alternatywą dla powszechnie stosowanych nanorurek węglowych. Możliwość modyfikacji jego struktury wewnętrznej i zewnętrznej, hydrofilowość oraz niski koszt sprawiły, że nanorurki haloizytowe są wykorzystywane m.in. jako czujniki elektrochemiczne do identyfikacji różnych substancji [8][9].

W porównaniu do innych minerałów z grupy kaolinitu haloizyt charakteryzuje się wyższą reaktywnością i zdolnością wymiany kationowej, dzięki czemu może być używany do immobilizacji kompleksów metali [10].

Ze względu na właściwości sorpcyjne, haloizyt jest wykorzystywany m.in. do neutralizowania metali ciężkich z roztworów [11][12], usuwania azotu amonowego i fosforanów oraz adsorpcji barwników ze ścieków komunalnych [13][14]. Ponadto jest stosowany do zapobiegania korozji metali [15][16] oraz jako dodatek poprawiający odporność termiczną i ograniczający palność nanomateriałów, w tym nanokompozytów polimerowych [17][18].

Wysoka powierzchnia właściwa to cecha szczególnie istotna dla zastosowania haloizytu jako nośnika katalizatora w procesach rafinacji ropy naftowej [19][20] i jako nośnika substancji służących do konserwacji dzieł sztuki [21][22]. Jako materiał biokompatybilny, haloizyt sprawdza się jako nośnik substancji aktywnych w lekach lub materiał w implantologii [23][24][25][26]. W ciągu ostatnich 3 lat opracowano jego zastosowanie do precyzyjnego uwalniania i dostarczania substancji przeciwnowotworowych oraz wychwytywania komórek nowotworowych zapobiegając interakcji ze zdrowymi komórkami, co pozwala na osiągnięcie lepszych wyników terapii [27][28]. Może być zastosowany również jako nanoreaktor enzymatyczny do reakcji biomineralizacji [29][30]. Służy także jako napełniacz tworzyw polimerowych poprawiający właściwości termiczne i mechaniczne [10][31][32].

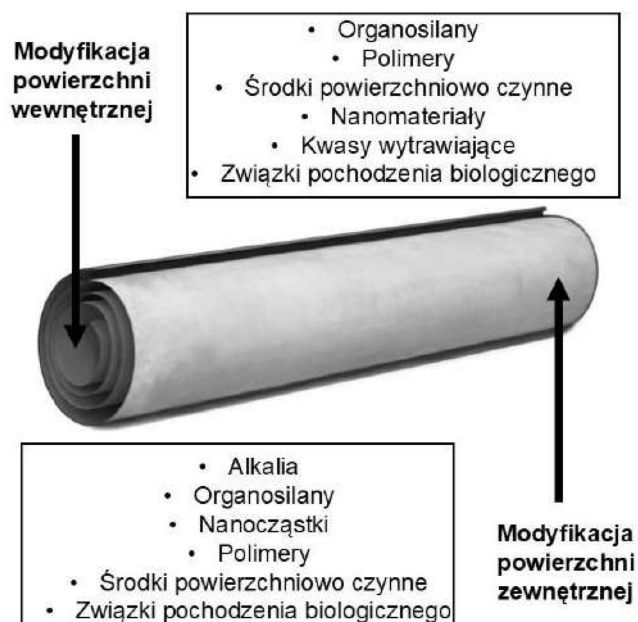
W dostępnej literaturze przedstawiono wyniki badań nad wpływem haloizytu na właściwości nanokompozytów na osnowie tworzyw termoplastycznych takich jak polipropylen (PP) [33][34][35], polietylen (PE) [36][37][38], polilaktyd (PLA) [39][40][41], poli(tereftalan etylenu) (PET) [42][43], poliamid (PA) [44][45][46] i polistyren (PS) [47][48]. Z uwagi na rosnące znaczenie materiałów pochodzących z recyklingu, których proces rozdzielania jest trudny lub w niektórych przypadkach niemożliwy trwają intensywne badania związane z opracowaniem nanokompozytów z udziałem haloizytu na osnowie mieszanin dwóch polimerów termoplastycznych takich jak PP/PE [49], PP/PET [50], PP/ABS [51][52], ABS/PVC [53], PS/PA [54]. Haloizyt znalazł zastosowanie jako wysoce funkcjonalny składnik napełniaczy hybrydowych lub materiał do produkcji kompozytów hybrydowych, gdzie wprowadzano równolegle do osnowy polimerowej haloizyt oraz ligninę [55][56], nanorurki węglowe [57][58], włókna węglowe [59][60], włókna bazaltowe [61][62], sadzę [63], włókna szklane [64][65] i celulozę [66][67].

Z uwagi na silnie hydrofilowy charakter zewnętrznej powierzchni nanorurek haloizytowych bardzo trudne jest uzyskanie homogenicznej dyspersji napełniacza w hydrofobowej osnowie polimerowej. Aglomeraty nanorurek haloizytowych działają jak miejsca kumulacji naprężeń, co wpływa negatywnie na właściwości mechaniczne

kompozytów. Ponadto, tylko jednorodna dyspersja HNT w osnowie polimerowej prowadzi do uzyskania efektu barierowego, dzięki któremu kompozyty polimerowe charakteryzują się korzystnymi właściwościami termicznymi i obniżoną palnością. Dlatego modyfikacja powierzchni HNT jest niezbędna w celu osiągnięcia pożądanych właściwości kompozytów polimerowych wytworzonych z ich udziałem [68][69].

2.1.3 Cel i metody modyfikacji nanorurek haloizytowych

Ze względu na szereg korzystnych właściwości m.in. dużą powierzchnię właściwą, łatwą dostępność i znacznie niższą cenę w porównaniu do nanorurek węglowych, nanorurki haloizytowe stanowią również ciekawą alternatywę dla innych powszechnie stosowanych wypełniaczy tworzyw polimerowych [70]. Niepolarne polimery słabo oddziałują z hydrofilową powierzchnią nanorurek haloizytowych, stąd w celu poprawy kompatybilności obu materiałów pojawia się konieczność modyfikacji HNT przed wprowadzeniem do osnowy. Modyfikacja haloizytu polega na wprowadzeniu dodatkowych grup funkcyjnych poprzez utworzenie sił van der Waalsa, wiązań wodorowych (interkalację) i przyciągania elektrostatycznego chemiczna natomiast prowadzi do utworzenia wiązań kowalencyjnych pomiędzy powierzchnią nanorurki, a substancją modyfikującą. Zewnętrzna powierzchnia nanorurki haloizytowej jest naładowana ujemnie, a wewnętrzna dodatnio, co pozwala na selektywną modyfikację materiału w zależności od jego przeznaczenia. W celu wykorzystania nanorurek haloizytowych jako wypełniacza tworzyw polimerowych przeprowadza się modyfikację powierzchni zewnętrznej, natomiast powierzchnię wewnętrzną modyfikuje się w celu przygotowania nośników substancji aktywnych lub katalizatorów [71][72]. Na rysunku 2 przedstawiono grupy materiałów i związków chemicznych stosowanych w modyfikacji zewnętrznej i wewnętrznej powierzchni nanorurek haloizytowych [73]. Do modyfikacji obu powierzchni stosuje się generalnie takie same substancje, z jednym wyjątkiem gdzie do wewnętrznej powierzchni stosowane są kwasy, natomiast do zewnętrznej - alkalia.



Rys. 2. Materiały wykorzystywane do modyfikacji wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni nanorurki haloizytowej

Modyfikacja metodą chemiczną prowadząca do utworzenia wiązań kowalencyjnych może zostać przeprowadzona na powierzchni wewnętrznej [74] lub zewnętrznej, jednak stosunkowo

niska liczba grup hydroksylowych na tej powierzchni ogranicza ilość miejsc reaktywnych umożliwiających wprowadzenie grup funkcyjnych [75]. W dostępnej literaturze do modyfikacji poprzez utworzenie wiązań kowalencyjnych z powierzchnią haloizytu wykorzystywano kwas 1-pirenoborowy [76], kwas 1,4-fenylendiborowy [77] i β -cyklodekstrynę [78]. Jedną z popularniejszych metod modyfikacji chemicznej jest szczepienie silanami takimi jak γ -aminopropylotrietoksylsilan (APTES) [6], benzylopropylotrimetoksylsilan (BOPTMS) [42], winylotrimetoksylsilan (VTMS) [79]. Opracowano metodę efektywnego wprowadzania grup funkcyjnych silanu, którą poprzedza operacja obejmująca aktywację nanorurek alkaliom w celu zwiększenia średnicy wewnętrznej i ilości grup hydroksylowych na ich powierzchni zewnętrznej. Do modyfikacji chemicznej silanami poprzedzonej aktywacją alkaliom lub kwasami wykorzystywano eter diglicydylowy bisfenolu A (DGEBA) i γ -aminopropylotrietoksylsilan (APTES) [80] lub 3-aminopropylotrietoksylsilan (APS) [81]. Z uwagi na odmienny charakter powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej istnieje możliwość jednoczesnej modyfikacji obu warstw nanorurek haloizytu różnymi związkami chemicznymi. Moghari i inni [72] przeprowadzili jednocześnie modyfikację wewnętrznej powierzchni nanorurek haloizytowych wykorzystując 8-hydroksychinolinę, a do powierzchni zewnętrznej oligomery aniliny (AO), której efektem było utworzenie nowatorskich nanoosłonek inhibitorów korozji. Podobne badania przeprowadzili Yah i inni [82], którzy modyfikowali wewnętrzną powierzchnię kwasem oktadecylofosfonowym, natomiast zewnętrzną N-(2-aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksylsilanem (AEAPS) przygotowując w ten sposób materiał do różnych zastosowań, zaczynając od oczyszczania wody po immobilizację leków i ich kontrolowane uwalnianie.

Modyfikacja fizyczna haloizytu jest metodą znacznie łatwiejszą do przeprowadzenia, natomiast należy pamiętać, że prowadzi do otrzymania haloizytu o niższej stabilności termicznej w porównaniu do tego, otrzymanego metodą kowalencyjnego szczepienia [71]. W literaturze opisano utworzenie sił van der Waalsa pomiędzy powierzchnią haloizytu a polilaktydem (PLA) [83] i polistyrenosulfonianem (PSS) [84]. Czasami wprowadzanie grup funkcyjnych na powierzchni haloizytu związane jest z występowaniem różnych oddziaływań jednocześnie. Francisco i inni [85] zwrócili uwagę na to, że interakcje pomiędzy haloizytem i 2,2'-(1,2-etenodi-4,1-fenyleno)bisbenzoksazolem (EPB) mogą obejmować wiele mechanizmów, takich jak interakcja kwasowo-zasadowa Lewisa, siły van der Waalsa i przeniesienie elektronów. W ostatnim czasie duże zainteresowanie przyciągają kompleksy nanorurek haloizytowych interkalowanych cząsteczkami organicznymi ze względu na możliwość ich wykorzystania do otrzymywania adsorbentów. Do modyfikacji tego typu stosowano m.in. dimetylosulfotlenek (DMSO), octan potasu (KAc), N-metyloformamid (NMF), mocznik i akryloamid (AM) [86], mocznik [87] i kwas stearynowy (SA) [88]. Doskonałą stabilnością strukturalną charakteryzują się nanocząstki srebra wprowadzone do haloizytu z wykorzystaniem N-acetylo-L-cysteiny modyfikowanej nanocząstkami srebra (Ag NPs) poprzez oddziaływania elektrostatyczne z wewnętrzną powierzchnią minerału [89]. Oddziaływania elektrostatyczne występowały pomiędzy powierzchnią haloizytu w przypadku zastosowania takich związków jak chitozan [90] lub anionowe środki powierzchniowo czynne [91]. Metoda aktywacji alkaliom jest wykorzystywana również do uzyskania korzystnych oddziaływań elektrostatycznych na zewnętrznej powierzchni nanorurki z ofloksacyną (OFL) [92].

Jedną z łatwych do przeprowadzenia metod dehydroksylacji powierzchni nanorurek haloizytowych jest kalcynacja. Proces prowadzi się w zakresie temperatury 400-1200 °C; w temperaturze 500-800 °C przebiega dehydroksylacja powierzchni natomiast w temperaturze powyżej 800 °C dochodzi do znacznych zmian morfologicznych materiału [93][94][95][96].

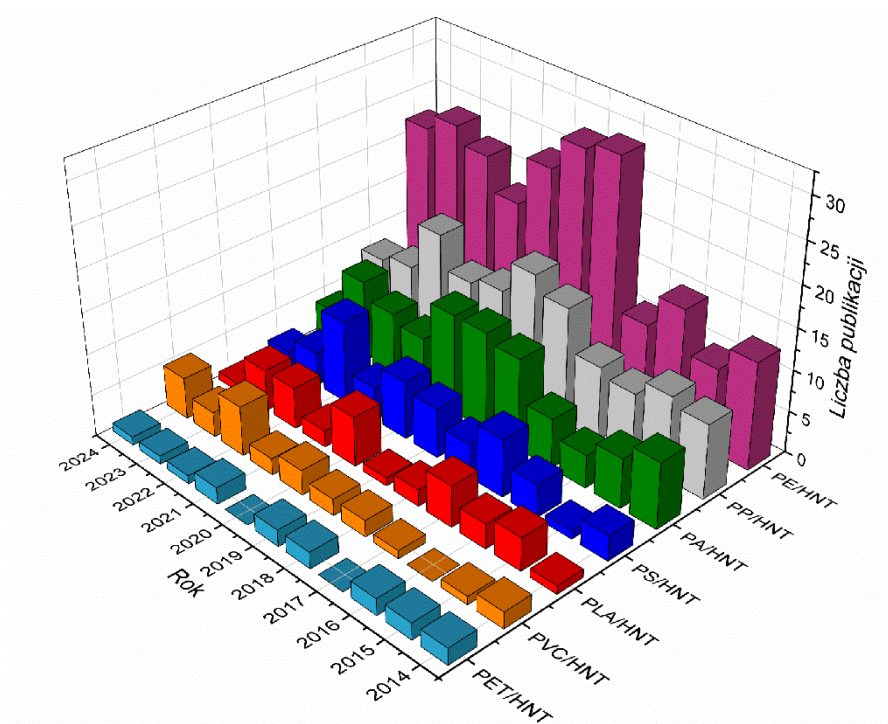
Wprowadzenie do osnowy polimerowej haloizytu poddanego modyfikacji, niezależnie od wybranej metody, skutkowało uzyskaniem silniejszych oddziaływań na granicy faz polimer-

napełniacz i lepszej kompatybilności, a zatem dyspersji napełniacza w osnowie, co prowadzi do uzyskania korzystnych właściwości mechanicznych kompozytów w porównaniu do zastosowania surowego HNT [97][98].

2.2 POLIMERY TERMOPLASTYCZNE

Osnowę materiałów kompozytowych mogą stanowić wielkotonażowe polimery termoplastyczne, w tym wymieniając w kolejności wielkości światowej produkcji: polipropylen, polietylen, poli(chlorek winylu), poli(tereftalan etylenu) i polistyren. Światowa produkcja tworzyw polimerowych w 2022 roku wyniosła ogółem 400,3 milionów ton, z czego 12,7% stanowiła produkcja PVC, a 12,2% produkcja HDPE [99].

Haloizyt przyciąga coraz większą uwagę badaczy z dziedziny materiałoznawstwa, o czym świadczy rosnąca ilość publikacji związana z jego zastosowaniem jako napełniacza kompozytów polimerowych na osnowie różnych tworzyw termoplastycznych. Na rysunku 3 zestawiono liczbę publikacji na przestrzeni ostatnich 10 lat dotyczących badań kompozytów na osnowie wybranych tworzyw, w których stosowano haloizyt. Największą ilość publikacji w ciągu ostatnich 10 lat tj. 216 odnotowano w przypadku zastosowania jako osnowy polietylenu. Liczba publikacji związana z badaniami kompozytów na osnowie polipropylenu z haloizytem wynosi 121, natomiast w przypadku pozostałych tworzyw polimerowych łączna ilość publikacji w czasie ostatnich 10 lat nie przekracza ok. 100. W ostatnim czasie pojawiły się też publikacje o tematyce kompozytów na osnowie PVC z haloizytem; w ciągu trzech lat ukazało się 14 artykułów o tej tematyce i jest to większa ilość niż sumaryczna liczba zbieżnych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w latach 2014-2021.



Rys. 3. Liczba publikacji artykułów naukowych na przestrzeni ostatnich 10 lat na temat kompozytów na osnowie wybranych tworzyw termoplastycznych z udziałem haloizytu (dane z bazy Scopus, stan na listopad 2024)

Biorąc pod uwagę powyższe dane tj. niewielką liczbę publikacji w czasie ostatnich 10 lat dotyczącą PVC, polimeru o znaczącym udziale w światowej produkcji tworzyw, jako materiał

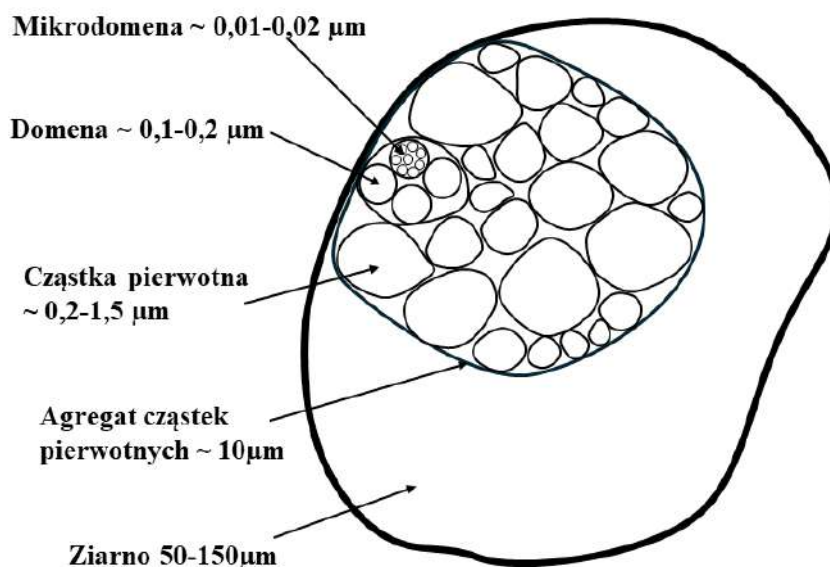
badawczy wybrano poli(chlorek winylu), który należy do polimerów szczególnie podatnych na modyfikację. W celu uzyskania szerszego obrazu potencjalnych zastosowań haloizytu podjęto również próbę oceny jego wpływu na inny polimer z grupy wielkotonazowych tj. polietylen wysokiej gęstości, którego wielkość produkcji jest większa w porównaniu do PVC, ale przede wszystkim różni się istotnie właściwościami i obszarami zastosowań.

2.3 POLI(CHLOREK WINYLU)

2.3.1 Synteza

Poli(chlorek winylu) jest jednym z najstarszych tworzyw termoplastycznych, którego historia rozpoczęła się w 1835 roku. Stopniowy rozwój technologii i zainteresowanie przemysłu spowodowało, że na początku lat trzydziestych XX wieku polimer ten został skomercjalizowany. Światowa produkcja PVC w 1960 roku wynosiła 2 mln ton i dynamicznie rosła, aby w 2022 roku osiągnąć wartość ponad 50 mln ton [99][100].

Najbardziej skomercjalizowaną metodą produkcji PVC jest polimeryzacja suspensyjna. Reakcja przebiega z zastosowaniem nierozpuszczalnego w wodzie monomeru - chlorku winylu (VC) i inicjatora, monomer rozprasza się w wyniku silnego mieszania w środowisku wodnym tworząc krople, w których przebiega polimeryzacja prowadząca do utworzenia się ziaren polimeru. Morfologia i wielkość ziaren suspensyjnego PVC zależy od szeregu czynników takich jak szybkość mieszania, temperatura polimeryzacji, rodzaj i ilość stabilizatorów suspensji oraz inicjatora [101]. Schemat ziarna powstającego w wyniku reakcji polimeryzacji suspensyjnej przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Schematyczny model ziarna PVC [102]

W początkowej fazie formowania ziaren przy stopniu konwersji ok. 5% powstają mikrodomeny. Łączenie się mikrodomen prowadzi do utworzenia domen. Dalsza polimeryzacja prowadzi do utworzenia cząstek pierwotnych, które łączą się tworząc agregaty, a ich wzrost i dalsza agregacja prowadzi do utworzenia ziaren [103][104].

Przetwórstwo ziaren PVC prowadzi do zmiany ich morfologii, zjawisko to obejmuje również przemiany struktury krystalicznej. Transformacja pierwotnej morfologii ziaren pod wpływem temperatury i sił ścinających określana jest jako żelowanie. Odpowiedni dobór

parametrów żelowania wpływa na właściwości gotowych produktów [105][106], także w przypadku, gdy PVC stanowi osnowę kompozytów.

W technologii przetwórstwa PVC stosuje się mieszanki zawierające oprócz składnika podstawowego czyli polimeru w postaci proszku popolimeryzacyjnego składniki pomocnicze tj. stabilizatory termiczne, plastyfikatory, napełniacze, smary, modyfikatory pływnięcia, modyfikatory udarności i inne. Odpowiedni dobór ilościowy i jakościowy składników mieszanki determinuje właściwości gotowych produktów i pozwala na ich modyfikację w celu poszerzenia zakresu zastosowań plastyfikatorów.

2.3.2 Właściwości i zastosowanie

PVC zyskał szczególne znaczenie gospodarcze w przemyśle tworzyw polimerowych z uwagi na wysoką odporność na warunki atmosferyczne i czynniki chemiczne, korzystne właściwości mechaniczne, niski koszt produkcji, biokompatybilność i odporność na sterylizację. Polimer przetwarza się głównie z wykorzystaniem takich technik jak wytłaczanie, kalandrowanie, formowanie wtryskowe i rozdmuchowe. Zastosowanie substancji pomocniczych w postaci plastyfikatorów pozwala na otrzymanie odmian miękkich (plastyfikowanych) lub twardych (nieplastyfikowanych) [107][108]. Twardy PVC, który charakteryzuje się dużą wytrzymałością i twardością służy do produkcji rur wodociągowych i kanalizacyjnych, profili okiennych, dachówek, zbiorników, płyt gramofonowych, drzwi i zabawek. Plastyfikowany PVC z uwagi na dużą elastyczność jest powszechnie wykorzystywany do produkcji drenów, cewników, worków na krew, węży przemysłowych, uszczeltek, osłon kabli elektrycznych, wykładzin podłogowych i sztucznej skóry [109].

W celu poszerzenia obszaru zastosowań PVC celowe jest wprowadzenie do osnowy polimerowej napełniaczy w tym napełniaczy roślinnych taki jak mączka drzewna. Kompozyty polimerowo-drzewne są obecne na rynku tworzyw od wielu lat, ale zainteresowanie tymi materiałami nie słabnie, o czym świadczy wartość globalnej produkcji WPC, która w 2019 roku wyniosła 4,77 mld dolarów a do 2027 roku wyniesie 9,03 mld dolarów [110]. Oprócz uwarunkowań proekologicznych, istotną zaletą WPC jest m.in. możliwość przetwarzania tradycyjnymi metodami, najczęściej wytłaczania i wtryskiwania. Dlatego, pomimo, że materiały te wykazują wiele istotnych zalet, nadal aktualne są badania nad modyfikacją ich właściwości, zwłaszcza napełniaczami pochodzenia naturalnego, w tym mineralnych. Wyniki tych badań mogą znaleźć zastosowanie jako nowe rozwiązanie materiałowe w przemyśle kompozytów polimerowych, które wpływając na redukcję masy składników ropopochodnych sprzyjają rozwojowi gospodarki opartej na idei zrównoważonego rozwoju. Ponadto, do wytwarzania WPC można wykorzystać jako osnowę materiały polimerowe pochodzące z recyklingu [111].

Rosnąca wielkość produkcji PVC w ostatnich latach sprawia, że istotne są działania związane z rozwojem technologii wtórnego obiegu materiałów. Recyklaty PVC są często wykorzystywane do produkcji kompozytów, gdzie mimo obecności zanieczyszczeń nie stwierdzono ich istotnego wpływu na właściwości produktów końcowych [112][113]. W celu poprawy właściwości mechanicznych, termicznych i elektrycznych prowadzi się modyfikację PVC napełniaczami pochodzącymi z różnych grup materiałowych [114][115][116][117][118]. W ostatnich latach uwaga naukowców skupiła się na kompozytach PVC z napełniaczami mineralnymi, w szczególności krzemianami warstwowymi, w tym z haloizytem [119][120][121][122][123][124].

2.3.3 Kompozyty poli(chlorku winylu) z haloizytem

Do produkcji kompozytów PVC/HNT w zależności od przewidywanego zastosowania stosuje się metodę przetwórstwa w stanie uplastycznionym lub metodę wylewania folii

nanokompozytowych. Suszenie nanorurek haloizytowych przed wprowadzeniem do osnowy polimerowej jest pierwszym etapem związanym z przygotowaniem kompozytów PVC/HNT.

Pierwsze nanokompozyty poli(chloroku winylu) z nanorurkami haloizytu nie poddanyymi wcześniejszej modyfikacji zostały przygotowane i zmieszane w stanie stopionym przy użyciu walcarki przez Mondragón i innych [122]. Wyniki badań wskazywały na obecność aglomeratów haloizytu w osnowie PVC, co przyczyniło się do uzyskania niekorzystnych właściwości mechanicznych.

Przetwórstwo z wykorzystaniem walcarki do przygotowania kompozytów PVC z udziałem niemodyfikowanych nanorurek haloizytowych zaproponowali także Liu i inni [123][124]. Korzystna dyspersja haloizytu w osnowie polimerowej przy zawartości do 10 cz. wag. przyczyniła się do poprawy właściwości mechanicznych, w tym udurowienia oraz stabilności termicznej. Większa zawartość HNT w osnowie polimerowej powoduje powstawanie aglomeratów, które działają jak miejsca koncentracji naprężeń. Równomierne rozproszenie haloizytu w osnowie polimerowej jest korzystne w aspekcie powstawania efektu barierowego, co związane jest z ograniczaniem transferu ciepła i opóźnianiem procesu degradacji termicznej kompozytów PVC.

Korzystną dyspersję 2 i 4% wag. haloizytu uzyskał Liu i inni [120] wprowadzając napełniacz podczas polimeryzacji suspensyjnej in situ chloroku winylu (VC), a następnie przetwarzając otrzymany polimer z HNT metodą walcowania. Uzyskanie jednorodnie rozproszonych cząstek napełniacza w osnowie przyczyniło się do wzrostu właściwości mechanicznych kompozytów zawierający do 4 % wag. haloizytu.

Liu i inni [125] zaproponowali również wprowadzanie metodą mieszania w stanie stopionym modyfikowanych HNT do osnowy PVC/PMMA. W pierwszym etapie nanorurki haloizytowe zmodyfikowano przy użyciu środka sprzęgającego w postaci metakrylanu 3-(trimetoksylilo)propylu (MPS), a następnie prowadzono polimeryzację MMA w obecności nadsiarczanu potasu (KPS) jako inicjatora. Szczepione PMMA nanorurki haloizytowe wprowadzano do PVC poprzez walcowanie a następnie wtryskiwanie. Dzięki korzystnej dyspersji haloizytu w osnowie PVC/PMMA uzyskano wzrost wartości modułu zachowawczego, co związane jest z silną interakcją międzyfazową polimer-napełniacz i ograniczeniem ruchliwości łańcuchów PVC. Wzrost temperatury ubytku masy kompozytów PVC/PMMA wraz z rosnącym udziałem HNT w osnowie związany był z utworzeniem fizycznej bariery utrudniającej przenikanie lotnych produktów degradacji.

Ciekawe rozwiązanie przedstawił Thomas [119], przygotowując kompozyty PVC/HNT ze środkiem kompatybilizującym metodą dwuetapową tj. mieszania w stanie stopionym, a następnie wtryskiwania. Wprowadzenie kompatybilizatora pozwoliło na uzyskanie korzystnych oddziaływań na granicy faz polimer-napełniacz. Stwierdzono poprawę właściwości mechanicznych i stabilności termicznej kompozytów, szczególnie wówczas, gdy stężenie haloizytu w osnowie wynosiło 4%.

Kompozyty na osnowie PVC z udziałem haloizytu można również otrzymać metodą wylewania z roztworu, jak zaproponował Mishra i inni [126][127][128][129]. W pracy [126] do przygotowania folii nanokompozytowych PVC/HNT w postaci membran filtracyjnych wykorzystano metodę separacji faz indukowanej wodą. Kolejna publikacja dotyczyła przygotowania fotokatalitycznych membran poprzez syntezę nanocząstek TiO_2 metodą in situ na funkcjonalizowanej powierzchni nanorurek haloizytowych [127]. Trzecia publikacja związana była z przygotowaniem membran poli(chloroku winylu) z nanonapełniaczem w postaci tlenku ceru (CeO_2) osadzonego na haloizycie [128]. W ostatnim opracowaniu skupiono się na szczepieniu silanami nanorurek haloizytowych, a następnie syntetyzowaniu na powierzchni HNT nanocząstek TiO_2 [129].

Nową metodą modyfikacji PVC jest wprowadzanie haloizytu równolegle z innymi napełniaczami pochodzenia naturalnego, Ghalehno i inni [130] przygotowali kompozyty

hybrydowe z udziałem haloizytu i mączki drzewnej na osnowie PVC. Powierzchnię HNT modyfikowano tetraetoksylianem i mieszano z mączką drzewną w wycłaczarce. Korzystne właściwości mechaniczne kompozytów z udziałem modyfikowanego haloizytu uzyskano dzięki równomiernej dyspersji napelniaczy w osnowie i silnym oddziaływaniom na granicy faz polimer-napelniacz.

W tabeli 1 zestawiono właściwości kompozytów PVC/HNT, z uwzględnieniem substancji stosowanych do modyfikacji HNT oraz metody przetwórstwa, na podstawie wszystkich dostępnych publikacji, gdzie jako osnowę polimerową zastosowano PVC.

Tabela 1. Metody modyfikacji i przetwórstwa oraz właściwości kompozytów PVC/HNT

Materiały		Metoda modyfikacji HNT		Przetwórstwo			Właściwości kompozytów				Lit.
Osnowa	Napełniacz /udział wagowy w PVC	Metoda modyfikacji	Środki pomocnicze	Metoda przetwórstwa	Temp [°C]	Czas [min]	Przetwórcze	Strukturalne	Mechaniczne	Termiczne	
PVC	HNT (NaturalNano Inc., USA) / 0-8% wag.	-	1,5 cz. wag. stabilizatora, 10 cz. wag. modyfikatora udarności, 1,8 cz. wag. modyfikatora płynięcia	walcowanie	180	15	-	pojedyncze i zagregowane nanorurki rozproszone w osnowie PVC	brak korzystnego wpływu HNT na wytrzymałość, sztywność i udarność, wzrost wydłużenia przy zerwaniu	-	[122]
PVC	HNT (Hubei, Chiny) / 0-40% cz. wag.	-	5 cz. wag. stabilizatora termicznego, 5 cz. wag. ftalan dioktylu (DOP)	walcowanie	175	8	-	korzystna dyspersja HNT w osnowie PVC z małymi aglomeratami i HNT	wzrost udarności Izoda z karbem wraz z rosnącym udziałem HNT do 10 cz. wag. a następnie spadek wartości, wzrost wytrzymałości na rozciąganie, wytrzymałości na zginanie, modułu zginania, modułu zachowawczego i $T_{g \tan \delta}$	wzrost stabilności termicznej wraz ze wzrostem udziału HNT w osnowie PVC (TGA)	[123] [124]

monomer chlorku winylu (VCM)	HNT (Hubei, Chiny) / 0-6% wag.	polimeryzacja suspensyjna VC w obecności HNT	5 cz. wag. stabilizatora termicznego, 5 cz. wag. ftalanu dioktylu (DOP)	walcowanie	170	8	wzrost momentu obrotowego i wydłużenie czasu żelowania wraz z rosnącym udziałem HNT w osnowie PVC	korzystna dyspersja HNT w osnowie PVC z małymi aglomeratami i HNT obserwowanymi przy 6% udziale wagowym HNT	wzrost udarności Izoda z karbem nanokompozytów PVC/HNT wraz z rosnącym udziałem HNT do 4% wag., a następnie spadek wartości, wzrost wytrzymałości na rozciąganie, wytrzymałości na zginanie, modułu sprężystości przy zginaniu i modułu zachowawczego	niewielki wzrost temperatury ugięcia pod obciążeniem wraz z rosnącym udziałem HNT w osnowie PVC	[120]
monomer MMA, PVC	HNT (Hubei, Chiny) / 0-5 cz. wag.	modyfikacja HNT metakrylanem 3-(trimetoksylo)propylu (MPS), polimeryzacja MMA z funkcjonalizowanym MPS-HNT	5 cz. wag. stabilizatora termicznego, 5 cz. wag. ftalanu dioktylu (DOP)	walcowanie	175	8	-	korzystna dyspersja HNT w osnowie PVC/PMMA	wzrost modułu zachowawczego, wytrzymałości na rozciąganie, wytrzymałości na zginanie, modułu sprężystości i udarności Izoda z karbem nanokompozytów PVC / PMMA szczepionych HNT wraz z rosnącym udziałem HNT	niewielki wzrost temperatury ubytku masy i T _g wraz z rosnącym udziałem HNT	[125]

PVC	HNT (NaturalNano Inc., USA)/ 0-6% wag.	-	kompatybilizator OPTIM GE-344 (2% wag.)	mieszanie w stanie uplastycznionym, wtryskiwanie	150 / 220	-	-	wzrost wytrzymałości na rozciąganie, wytrzymałości i modułu sprężystości przy zginaniu nanokompozytów PVC/HNT wraz z rosnącym udziałem HNT, wzrost udarności Izoda z karbem do 3% wag. HNT a następnie spadek wartości	wzrost stabilności termicznej, najwyższą wartość T _{5%} uzyskano dla kompozytu z udziałem 4% wag. HNT	[119]	
PVC, membrana PVC/HNT	HNT (Sigma Aldrich)/ 0-3% wag.	HNT połączono z N, N - dimetyloacetamidem a następnie do otrzymanej mieszaniny wprowadzono PVC i poliwinylolidon	-	odlewanie folii	-	-	-	korzystna dyspersja i 2% wag. HNT w osnowie PVC, aglomeraty HNT w osnowie PVC przy 3% udziale wag.	wzrost wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu folii PVC/HNT wraz z rosnącym udziałem HNT	-	[126]

PVC	HNT (Sigma Aldrich)/ 0- 3% wag.	synteza TiO ₂ na powierzchni funkcjonalizowanych HNT, kalcynacja (2 h, 400 °C)	środek sprzęgający 3-aminopropylotrietoksylan	odlewanie folii	-	-	-	-	-	-	[127]
PVC	HNT (Sigma Aldrich)/ 0-3% wag.	synteza CeO ₂ na powierzchni HNT, kalcynacja (2 h, 400 °C)	środek sprzęgający 3-aminopropylotrietoksylan	odlewanie folii	-	-	-	aglomeraty HNT w folii PVC przy 3% udziale wag.	-	-	[128]
PVC	HNT (Sigma Aldrich)/ 0-3% wag.	modyfikacja HNT 3-aminopropylotrietoksylanem i synteza TiO ₂ , (2 h, 400 °C)	środek sprzęgający 3-aminopropylotrietoksylan	odlewanie folii	-	-	-	-	-	-	[129]

PVC	HNT (Sigma Aldrich)/ 0-5 cz. wag.	haloizyt modyfikowan o tetraetoksylam nem i mieszano z mączką drzewną (50 cz. wag.)	-	wytłaczanie	175	-	-	korzystna dyspersja HNT w mieszaniu PVC/WF	wzrost wytrzymałości na rozciąganie, modułu sprężystości, wytrzymałości na zginanie, modułu zginania, modułu zachowawczego i T_g $\tan \delta$ kompozytów PVC/WF/HNT wraz rosnącym udziałem HNT	-	[130]
-----	--	---	---	-------------	-----	---	---	--	--	---	-------

Podsumowując, największym wyzwaniem związanym z przygotowywaniem kompozytów PVC/HNT jest jednorodne rozproszenie napełniacza w osnowie polimerowej oraz uzyskanie korzystnych oddziaływań na granicy faz polimer-napełniacz, co prowadzi do poprawy właściwości przetwórczych, termicznych i mechanicznych. Rozwiązaniem może być chemiczna lub fizyczna modyfikacja powierzchni HNT prowadząca do zmiany jej charakteru z hydrofilowej na hydrofobową - bardziej kompatybilną z osnową polimerową. Ciekawym rozwiązaniem jest zastosowanie napełniacza roślinnego w połączeniu z haloizytem, ze względu na odmienne właściwości oraz wielkość i morfologię cząstek.

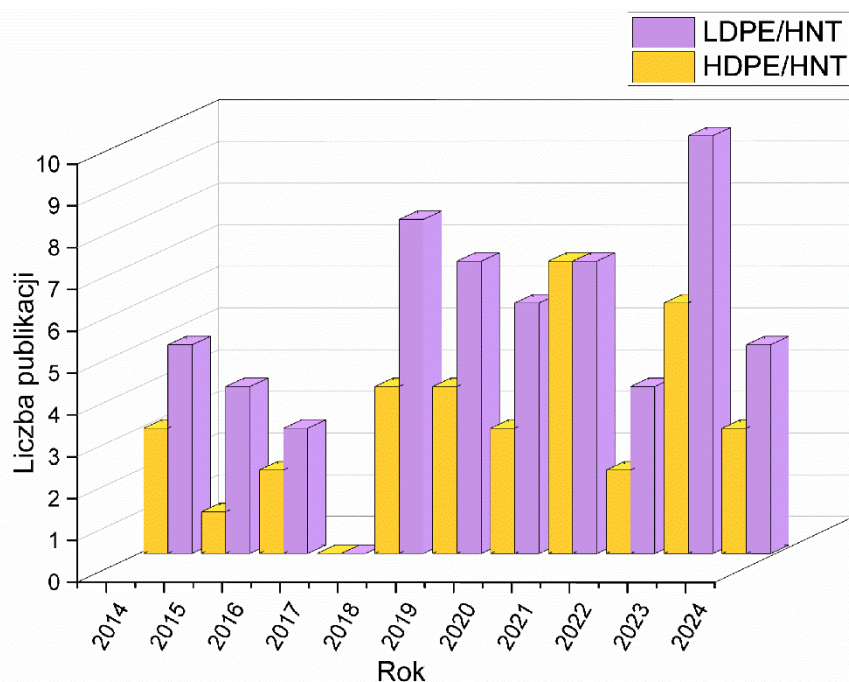
2.4 POLIETYLEN WYSOKIEJ GĘSTOŚCI

2.4.1 Właściwości i zastosowanie

Polietylen wysokiej gęstości zyskał uznanie z uwagi na wytrzymałość, odporność na pękanie, niskie temperatury i korozję, obojętność chemiczną, dobre właściwości izolacyjne, łatwość montażu elementów z niego wytworzonych i niski koszt. Polimer ten jest wykorzystywany m.in. do produkcji rur do przesyłu wody pitnej, gazu ziemnego, ścieków, energii geotermalnej w instalacjach ogrzewania podłogowego. Rury z polietylenu stosowane są w przemyśle chemicznym, naftowym i energetycznym. Polimer ten wykorzystywany jest również do produkcji zabawek, kanistrów na benzynę, zbiorników na śmieci i paliwo, złączek, beczek, butelek stosowanych w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym [131][132][133]. Ponadto, HDPE znalazł zastosowanie w medycynie jako materiał do produkcji implantów wykorzystywanych m.in. w rekonstrukcji twarzoczaszki [134][135][136]. Z uwagi na odporność na wilgoć i zapachy sprawdza się jako materiał do produkcji opakowań do długoterminowego przechowywania żywności [137]. Służy również do produkcji kompozytowych wykładzin znajdujących się na wysypiskach odpadów tzw. geomembran, które zapobiegają przenikaniu zanieczyszczeń pochodzących ze składowisk do gleby [138]. Prowadzono badania dotyczące wykorzystania HDPE jako podłoża mikrofalowego w urządzeniach mikroelektronicznych [139] lub do produkcji kół zębatych [140].

2.4.2 Kompozyty polietylenu wysokiej gęstości z haloizytem

Liczba publikacji związanych z tematyką kompozytów na osnowie polietylenu z udziałem haloizytu jest znacząca, należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że w prowadzonych badaniach stosowano różne odmiany polietylenu. Na rysunku 5 zestawiono ilości publikacji artykułów naukowych związanych z badaniami kompozytów na osnowie HDPE i LDPE z haloizytem od 2014 do 2024 roku.



Rys. 5. Ilość publikacji w czasie ostatnich 10 lat dotyczących kompozytów z udziałem haloizytu na osnowie dwóch różnych odmian polietylenu (dane z bazy Scopus, stan na listopad 2024)

Ilość publikacji na temat kompozytów na osnowie polietylenu różnych odmian zawierających haloizyt rośnie z roku na rok, co świadczy o tym, że tematyka badań takich materiałów jest aktualna i prowadzona przez wielu badaczy na całym świecie.

Rodzaj polietylenu zastosowanego jako osnowa wpływa istotnie na właściwości kompozytów z HNT. Kadlec i inni [141] stwierdzili lepszą dyspersję HNT w przypadku folii kompozytowych na osnowie LLDPE, w porównaniu do tych, których osnowę stanowił HDPE. Mimo obecności aglomeratów napełniacza w osnowie HDPE stwierdzono wzrost stabilności termicznej wraz z rosnącą zawartością HNT.

W celu poprawy dyspersji nanorurek haloizytu w osnowie HDPE, Singh i inni [37] zastosowali dodatkowo kompatybilizator w postaci polietylenu wysokiej gęstości szczepionego bezwodnikiem maleinowym. Materiały wytłaczano początkowo stosując 20% wag. HNT, a następnie rozcieńczano otrzymany koncentrat wprowadzając środki pomocnicze podczas ponownego wytłaczania. Próbkę do badań przygotowano metodą wtryskiwania. W przypadku wprowadzenia do osnowy HDPE do 5% wag. HNT uzyskano korzystną dyspersję napełniacza w osnowie; po przekroczeniu tej wartości zaobserwowano aglomeraty napełniacza, które działają jak koncentratory naprężeń skutkując zmniejszeniem udarności kompozytów. Gdy w mieszaninie zastosowano kompatybilizator, nie zaobserwowano miejsc kumulacji cząstek napełniacza nawet wówczas, gdy jego zawartość wynosiła 10% wag.

Cecilio i inni [36] zaproponował dwie metody modyfikacji haloizytu metyloaluminoksanem (MAO) przed wprowadzeniem do osnowy HDPE. Pierwsza metoda związana była z zastosowaniem aktywatora w środowisku toluenu (HNT-SA), druga natomiast obejmowała dodatkowo wprowadzenie katalizatora w postaci dichlorku cyrkonocenu (HNT-MAO). Przeprowadzono reakcję polimeryzacji in situ etylenu z wykorzystaniem dwóch wcześniej przygotowanych materiałów. Tak otrzymane proszki wytłaczano otrzymując folie wykorzystywane do badań. Haloizyt przygotowany pierwszą metodą był lepiej zdyspergowany w osnowie polimerowej w porównaniu do metody drugiej. Zastosowanie HNT, niezależnie od wybranej metody modyfikacji, wpłynęło na poprawę stabilności termicznej i modułu

sprężystości przy rozciąganiu, których wartości rosły wraz z rosnącą zawartością napełniacza. Napężenie na granicy plastyczności i przy zerwaniu kompozytów na osnowie HDPE z zastosowaniem HNT-SA było wyższe niż dla nienapełnionego HDPE, natomiast w przypadku zastosowania HNT-MAO wartości tych właściwości były niższe.

Z kolei Pelto i inni [142] zaobserwowali występowanie aglomeratów HNT w osnowie HDPE, mimo modyfikacji silanami i niskiego udziału wagowego napełniacza (0,5-1% wag.). Haloizyt przed szczepieniem winylotrimetoksyloksilanem był aktywowany poprzez suszenie w 1000 °C, a następnie mieszany z HDPE. Dodatkowo, na tak przygotowany materiał przed wtryskiwaniem наносono nadtlenek organiczny w celu poprawy połączenia obu składników. Wprowadzenie 0,5% wag. haloizytu do osnowy HDPE wpłynęło na nieznaczny wzrost stopnia krystaliczności i temperatury topnienia wyznaczonych metodą DSC.

Höfler i inni [143] porównali właściwości kompozytów HDPE z haloizytem otrzymanych metodą dwuetapową tj. wylączanych, a następnie metodą odlewania rotacyjnego z właściwościami kompozytów mieszanych w mieszalniku wysokoobrotowym i następnie formowanych rotacyjnie. Mimo dwuetapowego mieszania napełniacza w osnowie HDPE zaobserwowano występowanie aglomeratów, które były jednak mniejsze w porównaniu do aglomeratów w kompozytach otrzymanych metodą jednoetapową. Ich obecność tłumaczono brakiem oddziaływań na granicy faz polimer-napełniacz. Wprowadzenie 5% wag. HNT do osnowy HDPE spowodowało wzrost o 15% modułu sprężystości przy rozciąganiu, którego wartość była wyższa o kolejne 10% w przypadku próbek otrzymanych metoda dwuetapową. Dane eksperymentalne potwierdziły właściwości mechaniczne badanych materiałów prognozowane z zastosowaniem modeli matematycznych.

W tabeli 2 zestawiono właściwości kompozytów HDPE/HNT, z uwzględnieniem substancji stosowanych do modyfikacji HNT oraz metody przetwórstwa na podstawie wszystkich dostępnych publikacji, gdzie jako osnowę polimerową zastosowano HDPE.

Tabela 2. Metody modyfikacji i przetwórstwa oraz właściwości kompozytów HDPE/HNT

Materiały		Metoda modyfikacji HNT		Przetwórstwo			Właściwości kompozytów			Lit.
Osnowa	Napełniacz /udział wagowy w HDPE	Metoda modyfikacji	Środki pomocnicze	Metoda przetwórstwa	Temp [°C]	Czas [min]	Strukturalne	Mechaniczne	Termiczne	
HDPE/LLDPE	HNT Dragonite HP (95% HNT)/ 0-7% wag.	-	-	wytłaczanie	200	-	-	prawie dwukrotnie wyższe wartości odkształcenia dla kompozytów na osnowie LLDPE w porównaniu do HDPE, naprężenie na granicy plastyczności prawie dwukrotnie wyższe w przypadku HDPE w porównaniu do LLDPE	wzrost stabilności termicznej w kompozytach HDPE wraz ze wzrostem ilości HNT	[141]
HDPE (Indian Oil Corporation Ltd Indie)	HNT (Natural Nano Corp., Stany Zjednoczone)/ 0-15% wag.	-	polietylen wysokiej gęstości szczepiony bezwodnikami maleinowym (5, 10, 15% wag.) z haloizytem 10% wag.	wytłaczanie/ wtryskiwanie	140-205/205	-	korzystna dyspersja do 5% wag. przy wyższym udziale wagowym HNT aglomeraty, brak aglomeratów nawet przy wyższych udziałach wagowych HNT po wprowadzeniu kompatybilizatora	nieznaczny wzrost wytrzymałości i modułu sprężystości na zginanie, wprowadzenie HNT wpływa na spadek udarności nawet w obecności kompatybilizatora, niewielki wzrost modułu sprężystości na rozciąganie przy 10% udziale wag. HNT po dodaniu kompatybilizatora niższe wartości	wprowadzenie HNT wpływa na wzrost stabilności termicznej – różnie temperatura ubytku masy (TGA), w przypadku zastosowania kompatybilizatora wartości te są jeszcze wyższe	[37]

etylen	HNT (CID Group, Meksyk) / 0-23% wag.	modyfikacja HNT metyloaluminoksanem (metoda HNT-SA) i dichlorkiem cyrkonocenu (metoda HNT-MAO)	-	polimeryzacja etylenu/ prasowanie tłoczne folii	170	5	korzystniejsza dyspersja w HDPE przy zastosowaniu HNT-SA w porównaniu do HNT-MAO	wzrost sztywności kompozytów na osnowie HDPE wraz z rosnącą ilością haloizytu, niezależnie od jego rodzaju, najwyższe wartości naprężenia i odkształcenia przy zerwaniu miały kompozyty HDPE z HNT-SA	wzrost T _{5%} w atmosferze tlenu po wprowadzeniu HNT niezależnie od rodzaju	[36]
HDPE (HE 1878E, Borealis)	dragonite HP (95% HNT)/ 0-1% wag.	winylotrimet oksysilan, nadtlenek organiczny Trigonox 145	-	wtryskiwanie	250	0	aglomeraty haloizytu w osnowie HDPE	nie stwierdzono zmiany nanotwardości i modułu sprężystości po wprowadzeniu do HDPE HNT	nieznaczny wzrost temperatury topnienia i stopnia krystaliczności (DSC)	[142]
HDPE VX573 (Vision Plastics, Nowa Zelandia)	HNT Ultrafine-H (Imerys Ceramics, Nowa Zelandia) / 0-10% wag.	-	-	dwuetapowa: wytłaczanie i formowanie rotacyjne oraz jednoetapowa – formowanie rotacyjne	250	0	aglomeraty napelnacza w osnowie HDPE, mniejsze aglomeraty w przypadku mieszania wieloetapowego	wzrost modułu sprężystości przy rozciąganiu i niższa udarność, niezależnie od zastosowanej metody otrzymywania w porównaniu do HDPE	-	[143]

Podsumowując, problem związany z aglomeracją HNT w osnowie HDPE jest przedstawiony w wielu publikacjach i pozostaje nadal nierozwiązany. Najczęściej wykorzystywaną metodą modyfikacji chemicznej tego napełniacza jest silanizacja. Mimo stosowania przez badaczy różnych związków i procedur modyfikacji prowadzących do szczepienia powierzchni HNT silanami, a w konsekwencji zmiany charakteru jego powierzchni, nie uzyskano równomiernego rozproszenia napełniacza w osnowie HDPE. Stąd istotne są dalsze badania związane z chemiczną modyfikacją haloizytu metodą silanizacji z zastosowaniem nowych związków chemicznych i różnych sposobów realizacji modyfikacji.

W dostępnych źródłach literaturowych nie przedstawiono dotąd wyników badań dotyczących zastosowania haloizytu modyfikowanego zaproponowanymi w pracy doktorskiej metodami, także w połączeniu z wybranymi napełniaczami roślinnymi, jako napełniacza nieplastyfikowanego PVC i HDPE. Elementami określonej w oparciu o przegląd literatury nowości badań podjętych w ramach rozprawy są:

- zastosowanie haloizytu pochodzącego z kopalni Dunino, który przed wprowadzeniem do osnowy zmodyfikowano termicznie poprzez kalcynację jako napełniacza nieplastyfikowanego PVC,
- zastosowanie funkcjonalnych materiałów hybrydowych nanorurki haloizytowe – lignina jako napełniacza nieplastyfikowanego PVC,
- modyfikacja kalcynowanymi nanorurkami haloizytowymi kompozytów z napełniaczem drzewnym na osnowie nieplastyfikowanego PVC oraz na osnowie mieszaniny dwóch wielkotonażowych polimerów tj. PVC i HDPE,
- modyfikacja chemiczna nanorurek haloizytowych z zastosowaniem heksametylodisilazanu (HMDS) i zastosowanie tak zmodyfikowanego materiału jako napełniacza HDPE.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury zdefiniowano problemy badawcze, co umożliwiło sformułowanie hipotezy i celów badawczych niniejszej rozprawy doktorskiej, których realizacja pozwoli na poszerzenie wiedzy z zakresu modyfikacji tworzyw polimerowych.

3. HIPOTEZA, CELE BADAWCZE

Hipoteza badawcza:

Struktura oraz właściwości mechaniczne i termiczne kompozytów poli(chlorku winylu) i polietylenu wysokiej gęstości z haloizytem są w sposób istotny zależne od metody modyfikacji napełniacza, jego zawartości w osnowie polimerowej oraz obecności napełniaczy pochodzenia roślinnego.

Cele naukowe pracy:

1. Ocena wpływu cząstek haloizytu o wymiarze mikrometrycznym z uwzględnieniem ich modyfikacji poprzez obróbkę termiczną na strukturę, właściwości przetwórcze, mechaniczne i termiczne kompozytów na osnowie PVC.
2. Analiza wpływu napełniaczy hybrydowych zawierających niemodyfikowane nanorurki haloizytowe na jednorodność struktury i właściwości przetwórcze, mechaniczne, termiczne kompozytów na osnowie PVC.
3. Ocena efektywności modyfikacji chemicznej nanorurek haloizytowych jako napełniacza wpływającego na strukturę kompozytów na osnowie HDPE.
4. Ocena wpływu kalcynowanych nanorurek haloizytowych na strukturę oraz właściwości przetwórcze i użytkowe kompozytów na osnowie nieplastyfikowanego PVC z mączką drzewną.
5. Analiza możliwości zastosowania mieszanin PVC–HDPE do wytwarzania kompozytów z dwoma rodzajami napełniaczy o różnym pochodzeniu tj. mączki drzewnej i kalcynowanych nanorurek haloizytowych.

4. ARTYKUŁY NAUKOWE STANOWIĄCE CYKL PUBLIKACJI ROZPRAWY

Tabela 3. Zestawienie artykułów naukowych stanowiących cykl publikacji rozprawy

Numer publikacji	Autorzy	Tytuł	Czasopismo	Tom	Rok publikacji	Strony	DOI	Impact Factor	Liczba punktów według MNiSW
P1	Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska, Tomasz Bajda, Jacek Długosz	<i>Effect of Calcinated Halloysite on Structure and Properties of Rigid Poly(Vinyl Chloride) Composites</i>	Chemical and Process Engineering	43	2022	383-404	10.24425/cpe.2022.142281	0,6	100
P2	Jolanta Tomaszewska, Martina Wieczorek, Katarzyna Skórczewska, Izabela Kłapiszewska, Krzysztof Lewandowski, Łukasz Kłapiszewski	<i>Preparation, Characterization and Tailoring Properties of Poly(Vinyl Chloride) Composites with the Addition of Functional Halloysite–Lignin Hybrid Materials</i>	Materials	15	2022	8102	10.3390/ma15228102	3,4	140
P3	Martina Wieczorek, Tetiana Tatarчук, Katarzyna Skórczewska, Joanna Szulc, Jolanta Tomaszewska	<i>The Effect of Silanized Halloysite Nanotubes on the Structure of Polyethylene–Based Composite</i>	Materials	17	2024	3260	10.3390/ma17133260	3,1	140

P4	Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska	<i>Poly(Vinyl Chloride) Composites Reinforced with Wood Flour and Calcinated Halloysite</i>	Wood Material Science and Engineering		2024	1-16	10.1080/1 7480272. 2024.238 0862	2,2	100
P5	Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska, Izabela Klapiszewska	<i>Influence of Halloysite Nanotubes on Processing, Structural and Thermal Properties of Poly(Vinyl Chloride)/High-density Polyethylene Composites with Wood Flour</i>	Wood Material Science and Engineering		2024	1-8	10.1080/1 7480272. 2024.242 3372	2,2	100

5. UZASADNIENIE SPÓJNOŚCI TEMATYCZNEJ CYKLU PUBLIKACJI ROZPRAWY

Podstawą niniejszej pracy doktorskiej jest cykl pięciu publikacji w recenzowanych czasopismach naukowych przypisanych do dyscypliny nauki chemiczne z liczbą punktów MNiSW o wartości 100 i 140 pkt. Tytuł rozprawy pt. „*Wpływ modyfikowanego haloizytu na strukturę i właściwości kompozytów na osnowie wybranych wielkotonażowych polimerów termoplastycznych*” odpowiada tematyce załączonych publikacji dotyczącej zastosowania haloizytu jako napełniacza polimerów termoplastycznych. Celem modyfikacji tego minerału było uzyskanie jego jednorodnej dyspersji w osnowie polimerowej i odpowiedniej adhezji na granicy faz polimer-napełniacz, a w konsekwencji korzystnych właściwości otrzymanych kompozytów polimerowych. Innym rozwiązaniem, jakie zaproponowano w pracy w celu poprawy rozproszenia haloizytu w osnowie polimerowej było jednoczesne wprowadzenie napełniacza roślinnego lub napełniaczy hybrydowych stanowiących połączenie haloizytu i ligniny.

Celem badań przedstawionych w publikacji [P1] było zastosowanie naturalnego napełniacza mineralnego w postaci haloizytu pochodzącego z kopalni Dunino w Polsce (HA) do wytwarzania kompozytów na osnowie nieplastifikowanego PVC. Haloizyt został zmodyfikowany metodą kalcynacji (KHA) w celu zwiększenia jego właściwości hydrofobowych sprzyjających uzyskaniu korzystnych oddziaływań z osnową polimerową. Morfologię surowego haloizytu scharakteryzowano na podstawie obrazów otrzymanych techniką skaningowej mikroskopii elektronowej, na których zaobserwowano struktury lamelarne i płytkowe z nielicznie występującymi nanorurkami. Kompozyty PVC przygotowano metodą mieszania w stanie stopionym, a zawartość napełniacza wynosiła do 10% wag. Na podstawie wyników badań plastografometrycznych stwierdzono skrócenie czasu uplastyczniania i jednoczesny wzrost maksymalnego momentu obrotowego wraz z zawartością napełniacza, szczególnie istotny w przypadku haloizytu kalcynowanego. Zastosowanie zarówno napełniacza surowego jak i kalcynowanego wpłynęło na wzrost sztywności, twardości, temperatury mięknięcia Vicata i temperatury ugięcia pod obciążeniem. Ponadto, w próbie rozciągania zaobserwowano kruchą charakterystykę pęknięcia kompozytu z haloizytem surowym i plastyczną w przypadku zastosowania haloizytu kalcynowanego. Zastosowanie 1% wag. KHA wpłynęło na poprawę udarności kompozytu PVC oraz jego stabilności termicznej określonej metodą czerwieni Kongo. Malejąca wraz z rosnącym udziałem haloizytu udarność wskazuje, że napełniacz w osnowie polimerowej stosowany w większej ilości ma tendencję do aglomeracji.

W publikacji [P2] zaprojektowano i przygotowano napełniacze hybrydowe stanowiące połączenie ligniny (L) i niemodyfikowanych nanorurek haloizytowych (H) w różnych stosunkach masowych (5:1, 1:1 i 1:5). Otrzymane metodą mieszania mechanicznego napełniacze hybrydowe były jednorodne i charakteryzowały się bardzo dobrą stabilnością termiczną, która zwiększała się wraz ze wzrostem udziału części nieorganicznej. Do osnowy PVC wprowadzano metodą mieszania w stanie stopionym odpowiednio 2,5%, 5%, 7,5% i 10% wag. napełniaczy. Zastosowanie ligniny jako składnika hybrydy wpływa na wzrost stabilności termicznej, z kolei haloizyt działa korzystnie na sztywność kompozytów PVC, a w szczególności na moduł zachowawczy w temperaturze od 30 °C do 70 °C. Wprowadzenie samego haloizytu do osnowy PVC powoduje wzrost modułu sprężystości przy rozciąganiu, korzystniejszy efekt zaobserwowano w przypadku zastosowania napełniacza H1L5. Ponadto, dzięki połączeniu obu tych materiałów uzyskano nieznacznie wyższą temperaturę mięknięcia Vicata w przypadku kompozytów PVC/H5L1 i PVC/H1L1 w porównaniu do kompozytów z udziałem pojedynczego napełniacza.

Celem pracy [P3] było określenie wpływu modyfikacji chemicznej polegającej na alkalizacji, a następnie szczepieniu zewnętrznej powierzchni nanorurek haloizytowych (HNT) heksametylodisilazanem (HMDS), na ich stopień dyspersji w polietylenie wysokiej gęstości. Do osnowy polimerowej wprowadzono osobno surowy, alkalizowany i silanizowany haloizyt w ilości 1, 3 i 5% wag. Zmiana charakteru powierzchni przełomu kompozytu z haloizytem niemodyfikowanym z gładkiej i kruchej na plastyczną i ciągliwą w przypadku kompozytu z haloizytem modyfikowanym HMDS związana była z korzystną dyspersją napełniacza w osnowie polimerowej HDPE. W porównaniu do kompozytów z niemodyfikowanym i alkalizowanym haloizytem rozproszenie nanocząstek napełniacza było w tym przypadku najbardziej jednorodne, choć na powierzchni przełomów widoczne były pojedyncze aglomeraty. Na podstawie analizy DSC kompozytów HDPE z udziałem 5% wag. HNT szczepionego związkami silanowymi stwierdzono korzystny wpływ napełniacza na jakość uporządkowania fazy krystalicznej osnowy.

Kolejna praca [P4] obejmowała badania wpływu dwóch rodzajów napełniaczy różniących się pochodzeniem i morfologią cząstek tj. kalcynowanego haloizytu (H) i mączki drzewnej (W) wprowadzonych w mieszaninie z PVC do komory mieszalnika plastografometru Brabendera. Wprowadzenie do 5% wag. haloizytu i 30% wag. mączki drzewnej wpłynęło na wydłużenie czasu żelowania i wzrost wartości momentu obrotowego kompozytów w porównaniu do niemodyfikowanego PVC. Obecność mączki drzewnej w mieszaninie PVC z haloizytem powodowała wzrost tarcia między cząstkami napełniaczy oraz pomiędzy tymi cząstkami a ściankami komory, dzięki któremu rozarte zostały aglomeraty haloizytu i w efekcie uzyskano poprawę jednorodności otrzymanych kompozytów. Równomiernie rozproszone nanorurki haloizytowe przyczyniły się do uzyskania efektu barierowego, co skutkowało wzrostem stabilności termicznej badanej metodą czerwieni Kongo oraz wzrostem temperatury mięknięcia Vicata. Stwierdzono synergistyczny efekt działania mączki drzewnej i haloizytu w kompozytach PVC, o którym świadczy wzrost sztywności i twardości w porównaniu do kompozytów PVC z mączką drzewną.

W publikacji [P5] przedstawiono wyniki badań nad wpływem kalcynowanych nanorurek haloizytu (HNT) i mączki drzewnej (WF) na ujednorodnienie mieszaniny dwóch niemieszalnych tworzyw tj. poli(chlorku winylu) oraz polietylenu wysokiej gęstości jako osnowy kompozytów. Rosnąca z roku na rok ilość zanieczyszczeń tworzywami polimerowymi i brak możliwości wyodrębnienia pojedynczego polimeru ze strumienia odpadów zmusza naukowców do poszukiwania nowych metod zagospodarowania mieszanin polimerów. W pracy zaproponowano zastosowanie mączki drzewnej jako napełniacza poprawiającego mieszalność niemieszalnych polimerów PVC i HDPE i jednocześnie wpływającego na korzystniejszą dyspersję haloizytu w osnowie polimerowej. Jest to o tyle istotne, że równomierne rozproszenie nanorurek haloizytowych w osnowie polimerowej może skutkować otrzymaniem kompozytu o właściwościach barierowych i jednocześnie o poprawionej stabilności termicznej. Metodą mieszania w stanie stopionym przygotowano kompozyty na osnowie PVC, HDPE i mieszaniny PVC–HDPE w stosunku masowym 90:10 i 10:90 zawierające 30% wag. mączki drzewnej i 5% wag. kalcynowanych nanorurek haloizytowych. Po wprowadzeniu HNT do osnowy z dominującym udziałem PVC i mączką drzewną zarejestrowano wzrost maksymalnego momentu obrotowego i jednocześnie skrócenie czasu żelowania kompozytów. Obecność nanorurek haloizytowych powoduje wzrost lepkości kompozytów w stanie uplastycznionym, o czym świadczą malejące wartości wskaźnika szybkości płynięcia. Istotnym osiągnięciem było uzyskanie jednorodnej dyspersji HNT w osnowie PVC 30WF oraz w mieszaninie PVC–HDPE 90:10 30WF. Nanorurki haloizytowe wprowadzone do mieszaniny PVC–HDPE z mączką drzewną przyczyniają się do opóźnienia procesów degradacyjnych, co potwierdzono na podstawie zmniejszenia ubytku masy w zakresie temperatur przetwórstwa. Wskazane jest kontynuowanie badań w celu oceny

wpływu stosowanych napełniaczy na właściwości mechaniczne materiałów kompozytowych na osnowie mieszaniny PVC–HDPE.

Spójność dorobku naukowego przedstawionego w ramach niniejszej pracy doktorskiej wynika z:

1. Konsekwentnego stosowania napełniacza mineralnego w postaci haloizytu o różnych formach morfologicznych,
2. Zastosowania jako osnowy dwóch termoplastycznych polimerów wielkotonazowych kolejno nieplastyfikowanej mieszanki PVC o stałym składzie i polietylenu wysokiej gęstości oraz mieszanin obu polimerów,
3. Zastosowania napełniaczy pochodzenia roślinnego (mączki drzewnej i ligniny) jako środków wpływających na poprawę dyspersji nanorurek haloizytu w osnowie polimerowej,
4. Przetwarzania kompozytów w stanie uplastycznionym w plastografometrze Brabendera z zastosowaniem optymalnych parametrów i przygotowywanie kształtek do badań zgodnie z obowiązującą, znormalizowaną metodyką,
5. Stosowanie optymalnej, jednakowej we wszystkich pracach badawczych metody kalcynacji materiału haloizytowego, której warunki wyznaczono doświadczalnie w pierwszym etapie badań,
6. Prowadzenia badań nad wpływem haloizytu na właściwości kompozytów według spójnej metodyki.

Udział autora niniejszej rozprawy w przygotowaniu artykułów obejmował etapy od opracowania i rozwoju koncepcji badawczej we współpracy z promotorem do współredakcji manuskryptu i odpowiedzi na recenzje poprzez etap prowadzenia prac badawczych. Oświadczenia autora pracy i współautorów znajdują się w załączniku.

6. METODYKA BADAWCZA

Do przygotowania kompozytów użyto suchą mieszaną PVC składającą się ze 100 części wagowych PVC S-61 Neralit (Spolana Anwil Group, Neratovice, Czechy), 4 części wagowych stabilizatora cynoorganicznego Patstab 2310 (Patcham, Goor, Holandia) i 1 części wagowej parafiny Naftolube FTP (Chemson, Arnoldstein, Austria). Stabilizator i parafina były jedynymi zastosowanymi środkami pomocniczymi. Drugą osnowę stanowił HDPE Tipelin BA 550-13 (Tiszai Vegyi Kombinát Nyrt) pochodzący z odpadów technologicznych rurek cienkościennych (gęstość $0,946 \text{ g/cm}^3$, $\text{MFR}_{190^\circ\text{C}, 21,6\text{kg}} = 39,2 \text{ g/10min.}$). Stosowano również granulaty pierwotny polietylen wysokiej gęstości Hostalen ACP 5831 D (Basell Orlen Polyolefins) o gęstości $0,958 \text{ g/cm}^3$ i $\text{MFR}_{190^\circ\text{C}, 21,6\text{kg}} = 22 \text{ g/10 min.}$

W tabeli 4 zestawiono udział wagowy napełniaczy i polimerów stosowanych w ramach niniejszej pracy badawczej. Do badań wykorzystano dwa typy haloizytu:

- a) pochodzący z kopalni Dunino w Polsce (HA), który jest produktem wietrzenia trzeciorzędowych skał bazaltowych,
- b) nanorurki haloizytowe (HNT) (wzór liniowy: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) z firmy Sigma-Aldrich (numer CAS 1332-58-7) o masie cząsteczkowej $294,19 \text{ g/mol}$. Według producenta średnica wynosi $30\text{-}70 \text{ nm}$ i długość $1\text{-}3 \text{ }\mu\text{m}$, powierzchnia właściwa nanorurek $64 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętość porów $1,26\text{-}1,34 \text{ mL/g}$.

Haloizyt stosowany w niniejszej pracy był modyfikowany metodą kalcynacji lub z zastosowaniem reakcji alkalizacji, a następnie szczepienia heksametylodydisilazanem (HMDS). Kalcynację haloizytu przeprowadzano w temperaturze 800°C przez 2 godz. w suszarce firmy Binder. W wyniku dwuetapowej modyfikacji chemicznej otrzymano produkt pośredni w postaci haloizytu alkalizowanego i produkt końcowy czyli haloizyt szczepiony związkami silanowymi. W pierwszym etapie 50 g HNT zdyspergowano w 410 ml wody destylowanej i do

tak przygotowanej zawiesiny dodano 0,24 g wodorotlenku sodu. Mieszaninę mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez 5 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie filtrowano i kilkakrotnie przemywano wodą do uzyskania pH 7. Przygotowany w ten sposób alkalizowany haloizyt suszono w temperaturze 110 °C przez 2 godziny. Szczepienie heksametylodisilazanu (HMDS) na zewnętrznej powierzchni alkalizowanego haloizytu rozpoczęto od zdyspergowania 5 ml HMDS w 100 ml toluenu przez 1 godzinę. W kolejnym etapie 17 g próbki alkalizowanego HNT dodano do roztworu HMDS z toluenem mieszając przez 4 godziny w temperaturze 60 °C i następne 4 godziny bez ogrzewania. Tak przygotowany materiał przefiltrowano i kilkakrotnie przemyto toluenem w celu usunięcia nadmiaru HMDS. Następnie zmodyfikowany heksametylodisilazanem haloizyt suszono przez 2 godziny w temperaturze 110 °C w celu usunięcia zaadsorbowanej wilgoci. Ilość HMDS, niezbędna do równomiernego rozproszczenia na powierzchni HNT, obliczono zgodnie z równaniem (1):

$$m(\text{HMDS}) [\text{g}] = m(\text{HNT}) \cdot S(\text{HNT}) / \text{SSW}(\text{HMDS}) \quad (1)$$

gdzie:

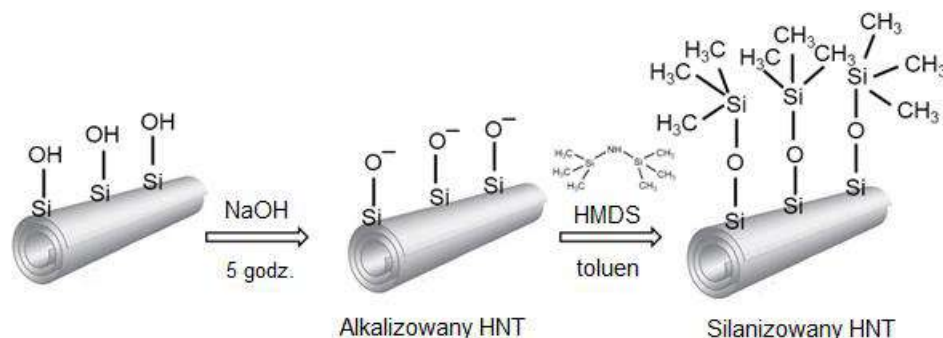
$m(\text{HMDS})$ - masa HMDS [g],

$m(\text{HNT})$ - masa HNT [g],

$S(\text{HNT})$ - powierzchnia HNT ($S = 64 \text{ m}^2/\text{g}$ (według Sigma-Aldrich)),

$\text{SSW}(\text{HMDS})$ - specyficzna powierzchnia zwilżająca HMDS ($\text{SSW} = 485 \text{ m}^2/\text{g}$).

Schemat alkalizacji i modyfikacji powierzchni HNT za pomocą heksametylodisilazanu (HMDS) przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Schemat alkalizacji i modyfikacji powierzchni HNT za pomocą heksametylodisilazanu (HMDS) [P3]

Haloizyt przed wprowadzeniem do osnowy polimerowej był suszony w temperaturze ok. 80-105 °C przez ok. 3-4 godz. w celu usunięcia pochłoniętej wilgoci.

W ramach prowadzonych prac badawczych stosowano również napełniacz hybrydowy nieorganiczno-organiczny oraz napełniacz roślinny. Równoległe z haloizytem do osnowy polimerowej wprowadzano mączkę drzewną (WF) Lignocel C120 (J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co. KG, Niemcy) o wielkości cząstek w zakresie od 70 do 150 μm . Do przygotowania napełniaczy hybrydowych zastosowano ligninę kraft z firmy Merck, Darmstadt, Niemcy (średnia $M_w \sim 10,000 \text{ g/mol}$, numer CAS 8068-05-1) oraz nanorurki haloizytowe z firmy Sigma-Aldrich (numer CAS 1332-58-7). Materiały haloizytowo-ligninowe otrzymano metodą mechaniczną. W pierwszym etapie oba napełniacze rozcierano w ucieraku miedzianym RM100 (Retsch GmbH, Haan, Niemcy) przez 1 godz., a następnie w wysokoenergetycznym planetarnym młynie kulowym firmy Pulverisette 6 Classic Line, Fritsch GmbH, Amberg, Niemcy. Porównawczo, do kompozytów wprowadzano również samą ligninę. Mączkę drzewną i napełniacze hybrydowe (haloizyt-lignina) suszono przez 3-6 godz. w temperaturze 105 °C.

Tabela 4. Udział wagowy napelniaczy i polimerów stosowanych do przygotowania poszczególnych kompozytów

Numer publikacji	Oznaczenia kompozytów	PVC [% wag.]	HDPE [% wag.]	Haloizyt z kopalni Dunino surowy (HA) i po kalcynacji (KHA) [% wag.]	Nanorurki haloizytowe [% wag.]	Kalcynowane nanorurki haloizytowe [% wag.]	Lignina [% wag.]	Nanorurki haloizytowe-lignina (stosunek wagowy 1:5, 1:1, 5:1) [% wag.]	Mączka drzewna [% wag.]	Alkalizowane nanorurki haloizytowe [% wag.]	Silanizowane HMDS nanorurki haloizytowe [% wag.]
P1	PVC	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PVC/1HA	99	-	1	-	-	-	-	-	-	-
	PVC/5HA	95	-	5	-	-	-	-	-	-	-
	PVC/10HA	90	-	10	-	-	-	-	-	-	-
	PVC/1KHA	99	-	1	-	-	-	-	-	-	-
	PVC/5KHA	95	-	5	-	-	-	-	-	-	-
	PVC/10KHA	90	-	10	-	-	-	-	-	-	-
P2	PVC/2,5H	97,5	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-
	PVC/5H	95	-	-	5	-	-	-	-	-	-
	PVC/7,5H	92,5	-	-	7,5	-	-	-	-	-	-

PVC/10H	90	-	-	10	-	-	-	-	-	-
PVC/2,5L	97,5	-	-	-	-	2,5	-	-	-	-
PVC/5L	95	-	-	-	-	5	-	-	-	-
PVC/7,5L	92,5	-	-	-	-	7,5	-	-	-	-
PVC/10L	90	-	-	-	-	10	-	-	-	-
PVC/2,5H1L5	97,5	-	-	-	-	-	2,5	-	-	-
PVC/5H1L5	95	-	-	-	-	-	5	-	-	-
PVC/7,5H1L5	92,5	-	-	-	-	-	7,5	-	-	-
PVC/10H1L5	90	-	-	-	-	-	10	-	-	-
PVC/2,5H1L1	97,5	-	-	-	-	-	2,5	-	-	-
PVC/5H1L1	95	-	-	-	-	-	5	-	-	-
PVC/7,5H1L1	92,5	-	-	-	-	-	7,5	-	-	-
PVC/10H1L1	90	-	-	-	-	-	10	-	-	-
PVC/2,5H5L1	97,5	-	-	-	-	-	2,5	-	-	-
PVC/5H5L1	95	-	-	-	-	-	5	-	-	-

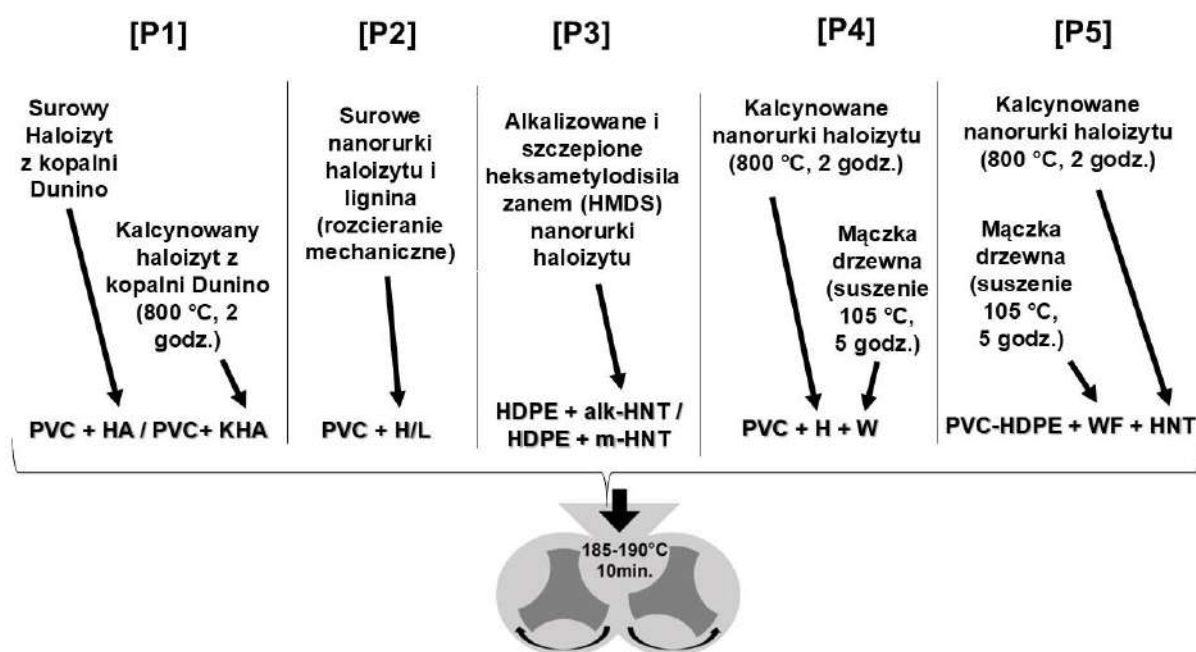
	PVC/7,5H5L1	92,5	-	-	-	-	-	7,5	-	-	-
	PVC/10H5L1	90	-	-	-	-	-	10	-	-	-
P3	HDPE	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
	HDPE/1HNT	-	99	-	1	-	-	-	-	-	-
	HDPE/3HNT	-	97	-	3	-	-	-	-	-	-
	HDPE/5HNT	-	95	-	5	-	-	-	-	-	-
	HDPE/1alk-HNT	-	99	-	-	-	-	-	-	1	-
	HDPE/3alk-HNT	-	97	-	-	-	-	-	-	3	-
	HDPE/5alk-HNT	-	95	-	-	-	-	-	-	5	-
	HDPE/1m-HNT	-	99	-	-	-	-	-	-	-	1
	HDPE/3m-HNT	-	97	-	-	-	-	-	-	-	3
	HDPE/5m-HNT	-	95	-	-	-	-	-	-	-	5

P4	PVC/1H	99	-	-	-	1	-	-	-	-	-
	PVC/3H	97	-	-	-	3	-	-	-	-	-
	PVC/5H	95	-	-	-	5	-	-	-	-	-
	PVC/30W	70	-	-	-	-	-	-	30	-	-
	PVC/30W-1H	69	-	-	-	1	-	-	30	-	-
	PVC/30W-3H	67	-	-	-	3	-	-	30	-	-
	PVC/30W-5H	65	-	-	-	5	-	-	30	-	-
P5	PVC 30WF	70	-	-	-	-	-	-	30	-	-
	PVC 30WF 5HNT	65	-	-	-	5	-	-	30	-	-
	PVC-HDPE 90:10 30WF	60	10	-	-	-	-	-	30	-	-
	PVC-HDPE 90:10 30WF 5HNT	58,5	6,5	-	-	5	-	-	30	-	-
	HDPE 30WF	-	70	-	-	-	-	-	30	-	-
	HDPE 30WF 5HNT	-	65	-	-	5	-	-	30	-	-

	PVC-HDPE 10:90 30WF	10	60	-	-		-	-	30	-	-
	PVC-HDPE 10:90 30WF 5HNT	6,5	58,5	-	-	5	-	-	30	-	-

Kompozyty polimerowe zostały przygotowane metodą mieszania w stanie uplastycznionym w plastografometrze Brabendera typu FDO 234H o temperaturze ścian 185 - 190 °C, stosując prędkość obrotową 30 m⁻¹, przy frykcji 1:1,5. Czas ugniatania wynosił 10-15 minut, w zależności od składu, a masa wsadu 60-64 g. Materiały odniesienia PVC, HDPE i PVC-HDPE były przetwarzane w takich samych warunkach. Po ochłodzeniu, uplastycznione materiały były mielone w młynku, a otrzymany przemiał sprasowany w temperaturze 185 - 190 °C pod ciśnieniem 15-20 MPa za pomocą prasy hydraulicznej. Z otrzymanych wyprasek o wymiarach 100x100 mm i grubości 2 mm i 4 mm wycięto za pomocą plotera frezującego Seron 6090 (Seron, Polska) kształtki do badań mechanicznych (przy statycznym rozciąganiu, udarności, twardości i analizy DMTA) oraz termicznych (temperatury mięknięcia Vicata i temperatury ugięcia pod obciążeniem HDT). Wypraski kompozytów HDPE przed obróbką mechaniczną poddano badaniom kolorymetrycznym.

Na rysunku 7 przedstawiono schematycznie rodzaje materiałów będących przedmiotem publikacji z uwzględnieniem metod modyfikacji napełniacza stosując oznaczenia jak w publikacjach [P1-P5] i tabeli 4.



Rys. 7. Rodzaje materiałów będących przedmiotem badań w poszczególnych publikacjach

Do badań właściwości przetwórczych, strukturalnych termicznych i mechanicznych kompozytów polimerowych wykorzystano różne techniki pomiarowe, które zestawiono w tabeli 5. Analizę statystyczną otrzymanych wyników wykonywano z zastosowaniem programu Origin 8.6 Pro wykorzystując metodę statystyczną ANOVA.

Tabela 5. Techniki pomiarowe stosowane w ramach pracy doktorskiej

Lp.	Metoda badawcza/ urządzenie pomiarowe	Cel zastosowanej metody
1	XRD	Analiza strukturalna haloizytu

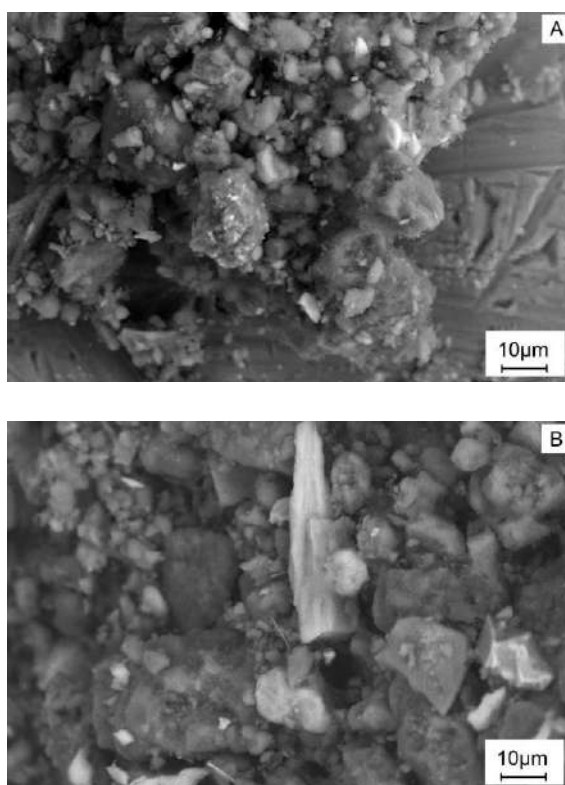
2	FTIR	Identyfikacja charakterystycznych grup funkcyjnych oraz obecności wiązań chemicznych na widmach haloizytu i kompozytów
3	SEM/EDS	Obserwacja morfologii napełniaczy oraz kompozytów przygotowywanych z ich udziałem, analiza składu badanych materiałów
4	BET	Analiza powierzchni właściwej haloizytu
5	Kolorymetr	Oznaczenie barwy kompozytów
6	Analiza rozkładu wielkości cząstek	Rozkład wielkości cząstek napełniaczy i odpowiadające im wskaźniki polidispersyjności
7	Potencjał Zeta	Określenie stabilności elektrokinetycznej napełniaczy
8	Plastografometr Brabendera	Analiza właściwości przetwórczych, badanie procesu żelowania PVC
9	TGA	Analiza stabilności termicznej kompozytów i napełniacza hybrydowego
10	Metoda czerwieni Kongo	Pomiar czasu stabilności termicznej kompozytów na osnowie PVC
11	Temperatura mięknięcia Vicata	Analiza właściwości termicznych kompozytów
12	Temperatura ugięcia pod obciążeniem (HDT)	Analiza właściwości termicznych przy zginaniu trójpunktowym przy stałym obciążeniu
13	DSC	Analiza właściwości termicznych i oznaczenie stopnia krystaliczności kompozytów
14	Twardość Shore'a	Pomiar twardości kompozytów
15	Udarność Charp'yego	Badanie właściwości mechanicznych kompozytów przy dynamicznym uderzeniu
16	Statyczna próba rozciągania	Badanie właściwości mechanicznych kompozytów przy statycznym rozciąganiu
17	DMTA	Analiza właściwości termomechanicznych i określenie wartości temperatury zeszklenia kompozytów

7. OPIS BADAŃ SKŁADAJĄCYCH SIĘ NA ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ

7.1 ANALIZA STRUKTURY HALOIZYTU PRZED I PO MODYFIKACJI

Z uwagi na silnie hydrofilowy charakter powierzchni, haloizyt stosowany do badań w ramach niniejszej pracy modyfikowano aby zwiększyć jego kompatybilność z hydrofobową osnową polimerową. Zastosowaną metodą modyfikacji haloizytu o mikrometrycznej wielkości cząstek, która prowadziła do dehydroksylacji powierzchni minerału była kalcynacja [P1]. W ramach prac badawczych zaproponowano również wprowadzenie do osnowy polimerowej nanorurek haloizytowych modyfikowanych taką sama metodą, równoległe z mączką drzewną [P4], [P5]. W przypadku nanorurek haloizytowych przeprowadzono również modyfikację chemiczną polegającą na szczepieniu silanami z zastosowaniem heksametylodisilazanu (HMDS) [P3]. Jako alternatywę do napełniacza mineralnego zaproponowano również napełniacze hybrydowe lignina i haloizyt [P2].

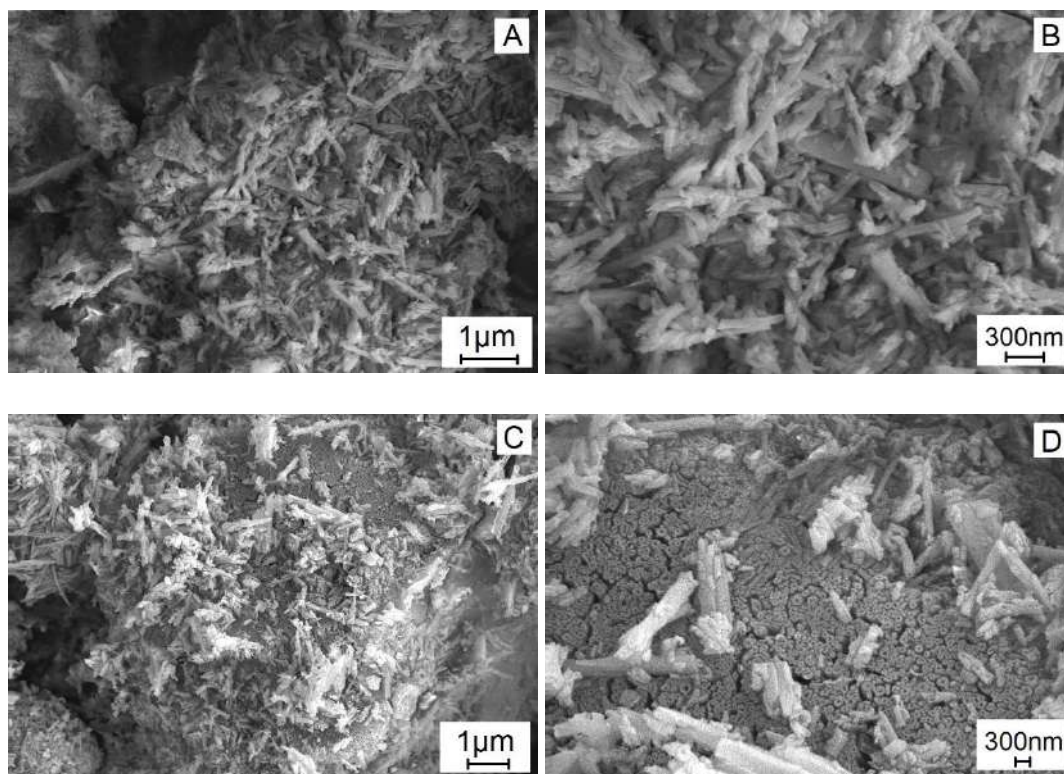
W haloizycie wykorzystanym w pracy badawczej [P1] pochodzącym z polskiej kopalni Dunino występowały różne formy morfologiczne cząstek. Mimo, że do badań wykorzystano frakcję o średnim rozmiarze ziaren wynoszącym 2 μm , z uwagi na obecność aglomeratów o wymiarach 5-10 μm trudno było określić jednoznacznie wszystkie występujące w próbce formy morfologiczne (Rys. 8A, B). Dominującymi formami były jednak struktury lamelarne i płytkowe; w przypadku haloizytu niepoddawanego obróbce cieplnej dominuje struktura lamelarna, natomiast w materiale kalcynowanym widoczne są struktury płytkowe.



Rys. 8. Mikrofotografie SEM A) surowego haloizytu, B) kalcynowanego haloizytu

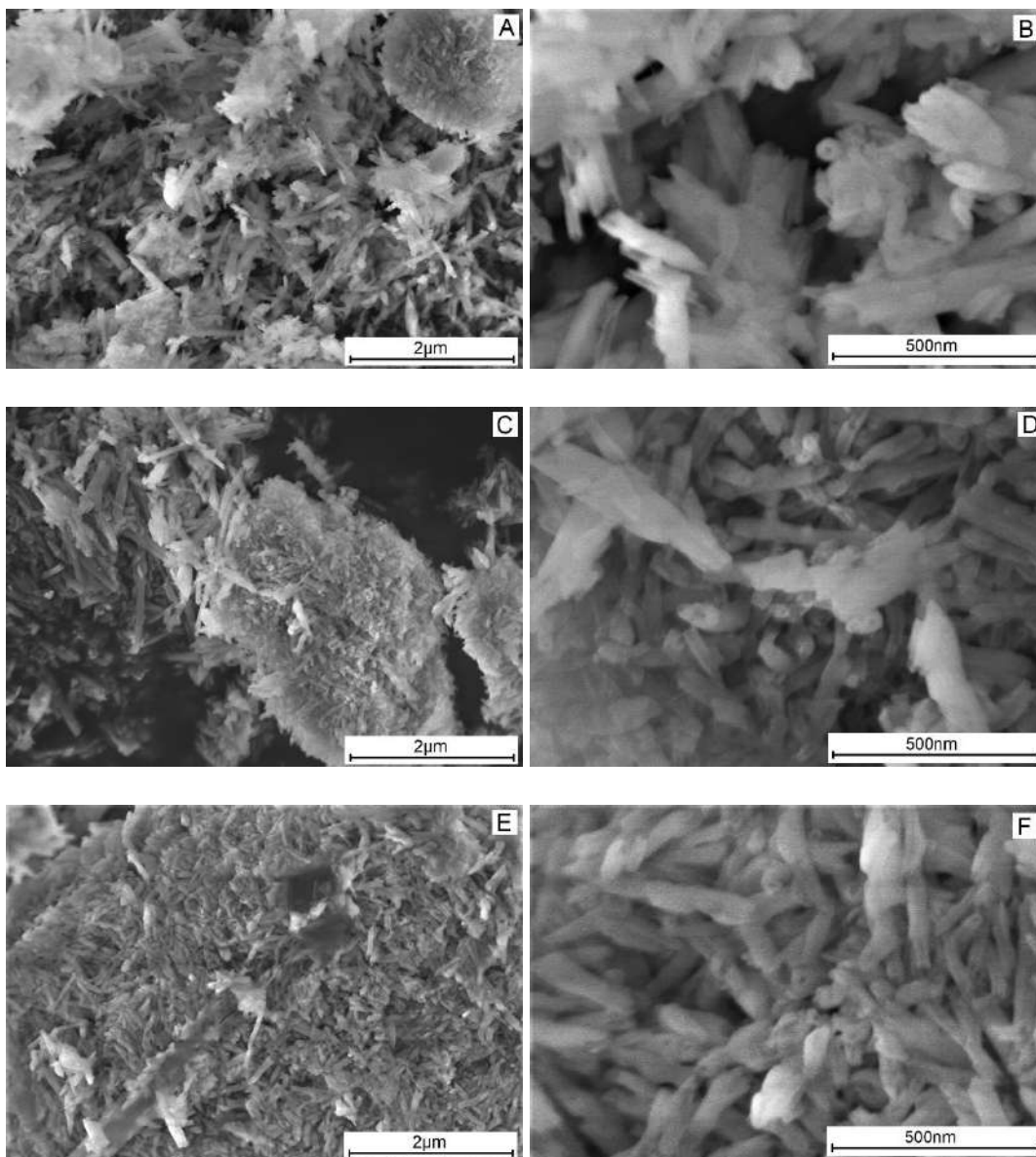
Drugim typem materiału stosowanego do badań, których wyniki opisano w publikacjach [P2-P5] był haloizyt z dominującą formą morfologiczną w postaci nanorurek. Na rysunku 9 przedstawiono mikrofotografie SEM próbek niemodyfikowanego haloizytu stosowanego jako składnik układów hybrydowych [P2] oraz nanorurek kalcynowanych, które wykorzystano

do modyfikacji nieplastyfikowanego PVC [P4]. Nanorurki haloizytowe poddane kalcynacji zastosowano do modyfikacji kompozytu nieplastyfikowanego PVC z mączką drzewną [P4] oraz mieszanin PVC z HDPE [P5]. Nie zaobserwowano zmiany morfologii haloizytu pod wpływem obróbki cieplnej, a jedynie zmniejszenie wielkości aglomeratów (Rys. 9A-D). Mimo, że stwierdzono obecność aglomeratów o mniejszych wymiarach w porównaniu do haloizytu nie poddanego obróbce termicznej, to widoczne są pojedyncze nanorurki haloizytowe, ciasno i regularnie upakowane względem siebie (Rys. 9D).



Rys. 9. Mikrofotografie SEM niemodyfikowanych nanorurek haloizytu (A, B), kalcynowanych nanorurek haloizytu (C, D)

W przypadku modyfikacji chemicznej przedstawionej w publikacji [P3] realizowanej dwuetapowo kolejno poprzez alkalizację a następnie szczepienie heksametylodisilazaniem (HMDS) nastąpiła zmiana wielkości aglomeratów nanorurek haloizytu. Niemodyfikowane nanorurki haloizytu tworzą skupiska o wielkości ok. 15-20 μm, ale na obrazach można zauważyć również mniejsze ich agregaty o średnicy ok. 2 μm (Rys. 10A). Alkalizacja nanorurek haloizytu prowadzi do zwiększenia ich wielkości, w przypadku pojedynczych aglomeratów do ok. 4 μm (Rys. 10C). Zgodnie z danymi producenta średnica nanorurek haloizytowych wynosi 30-70 nm i długość 1-3 μm. Na podstawie analizy obrazów SEM stwierdzono, że długość nanorurki haloizytowej nie uległa zmianie, zwiększyła się natomiast średnica do ok. 100 nm po reakcji alkalizacji prowadzącej do rozpuszczania się ścian minerału. Na obrazie widoczny jest fragment aglomeratu nanorurek haloizytowych szczepionych heksametylodisilazaniem (HMDS) o wielkości ok. 8 μm (Rys. 10E).



Rys. 10. Mikrofotografie SEM (A, B) nanorurek haloizytu, (C, D) alkalizowanych nanorurek haloizytu, (E, F) modyfikowanych HMDS nanorurek haloizytu [P3]

Modyfikacja powierzchni napełniacza haloizytowego poprzez obróbkę cieplną lub szczepienie silanami prowadzi do zmiany powierzchni właściwej (Tabela 6). Kalcynacja haloizytu pochodzącego z kopalni Dunino [P1] przyczyniła się do zmniejszenia powierzchni o 44%. Tak znacząca redukcja powierzchni właściwej jest związana ze zmianą morfologii minerału z lamelarniej o luźniejszym ułożeniu struktury na płytkową, bardziej zwartą. Kalcynację przeprowadzono w temperaturze 800 °C, zatem nie można wnioskować o degradacji i zniszczeniu struktur, które w przypadku tego materiału mają miejsce w temperaturze powyżej 1000 °C.

Dwuetapowa modyfikacja nanorurek haloizytowych zaprezentowana w publikacji [P3] doprowadziła do znacznej zmiany powierzchni właściwej minerału. Zwiększenie o 44% powierzchni właściwej po reakcji alkalizacji wynika z faktu, że płukanie zasadą prowadzi nie tylko do rozpuszczania ścian nanorurek, a zatem zwiększenia ich wewnętrznych średnic, ale również pozwala na usunięcie zanieczyszczeń obecnych na powierzchni HNT. Większa powierzchnia właściwa pozwala na przyłączenie większej ilości grup funkcyjnych silanu do

powierzchni nanorurki haloizytowej. Po reakcji z HMDS powierzchnia właściwa zmniejszyła się o 7% w porównaniu do haloizytu alkalizowanego, co jest potwierdzeniem skuteczności procesu silanizacji. Powierzchnia właściwa haloizytu szczepionego HMDS jest jednak nadal większa niż materiału niemodyfikowanego, co jest korzystne dla uzyskania lepszej interakcji między nanorurkami haloizytu a makrocząsteczkami HDPE.

Tabela 6. Powierzchnia właściwa haloizytu pochodzącego z kopalni Dunino przed i po kalcynacji (HA, KHA) oraz nanorurek haloizytu (HNT) po reakcji alkalizacji (alk-HNT) i szczepienia (HMDS) (m-HNT)

Publikacja	Nazwa próbki	S_{BET} [m ² /g]
P1	HA	73,2
	KHA	40,7
P3	HNT	50,5
	alk-HNT	72,7
	m-HNT	67,5

Skuteczność modyfikacji chemicznej haloizytu oraz oddziaływania pomiędzy haloizytem, a ligniną potwierdzono metodą spektroskopii FTIR. Na widmach FTIR haloizytu pochodzącego z kopalni Dunino [P1] oraz nanorurek haloizytowych [P2], [P3] zarejestrowano charakterystyczne pasma w zakresie 910-906 cm⁻¹ i przy 1106-1000 cm⁻¹, które odpowiadają drganiom grup hydroksylowych Al-OH i drganiom walencyjnym w płaszczyźnie Si-O-Si. Piki przy 792, 754-749 cm⁻¹ i 560-524 cm⁻¹ reprezentują wiązania Si-O-Al, natomiast piki przy 680-674 cm⁻¹ i 458-412 cm⁻¹ można przypisać odpowiednio deformacjom pochodzącym z Al-OH i Si-O.

Modyfikacja haloizytu pochodzącego z kopalni Dunino [P1] metodą kalcynacji prowadzi do przesunięcia pasma 1031 cm⁻¹ w kierunku wyższej liczby falowej 1058 cm⁻¹. Brak pasma przy 908 cm⁻¹ w widmie KHA potwierdza proces dehydroksylacji haloizytu w wyniku wygrzewania. Mniejsza intensywność pasm przy 792 cm⁻¹ i 754 cm⁻¹ przy jednocześnie takiej samej lokalizacji, jak w przypadku HA, może być spowodowana rozpadem uporządkowanej sieci Si₂O₅ i separacją krzemionki i tlenku glinu. Świadczy o tym również brak pasma przy 534 cm⁻¹ związanego z deformacją Al-O-Si.

Modyfikacja chemiczna nanorurek haloizytowych metodą szczepienia na ich powierzchni heksametylodisilazanu [P3] skutkowało pojawieniem się nowych pików na widmie FTIR przy 2920 cm⁻¹ i 2850 cm⁻¹ związanych z drganiami rozciągającymi C-H. Ponadto, odnotowano obecność słabego piku przy 1261 cm⁻¹ odpowiadającego symetrycznej deformacji Si-CH₃. Wszystkie nowe piki na widmie potwierdzają skuteczność chemicznej modyfikacji powierzchni HNT poprzez reakcję między grupami OH na powierzchni nanorurek, a grupami trimetylosililowymi modyfikatora. Szczepienie grup (CH₃)₃Si na powierzchni HNT powoduje, że ich powierzchnia wykazuje charakter hydrofobowy.

Na widmach napelnaczy hybrydowych [P2] można zaobserwować charakterystyczne piki pojedynczych składników, tj. ligniny i haloizytu. Z uwagi na słabe oddziaływania pomiędzy

nimi na widmach napełniaczy hybrydowych, niezależnie od udziału obu składników, widoczne są jedynie niewielkie przesunięcia maksimum poszczególnych pasm.

Jako uzupełnienie analizy struktury przeprowadzonej metodą spektroskopii FTIR przeprowadzono badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD dwóch form morfologicznych haloizytu. Kalcynacja haloizytu pochodzącego z kopalni Dunino prowadzi do dehydroksylacji, stąd na dyfraktogramie charakterystyczne refleksy zaobserwowane w surowym materiale przy 7,34 Å, 4,43 Å, 2,56 Å, 2,35 Å, 2,23 Å, 1,67 Å nie występują [P1]. Na widmach zaobserwowano obecność takich samych pików dyfrakcyjnych charakterystycznych dla nanorurek haloizytowych stosowanych w publikacji [P3] i dla haloizytu pochodzącego z kopalni Dunino. Szczepienie heksametylodisilazanem (HMDS) przyczyniło się do niewielkiego wzrostu intensywności pików $2\theta = 12,114; 20,073; 24,572$ odpowiadających wiązaniom grup trimetylosililowych z powierzchnią HNT, co może świadczyć o efektywnej modyfikacji powierzchni HNT.

Przeprowadzone badania struktury haloizytu pozwoliły na potwierdzenie skuteczności modyfikacji chemicznej jego powierzchni, istotnej w aspekcie jego zastosowania jako napełniacza tworzyw polimerowych.

7.2 ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW

Z uwagi na dużą różnorodność przygotowanych materiałów kompozytowych pod względem składu ilościowego i jakościowego, do omówienia wyników badań nad określeniem wpływu haloizytu na właściwości przetwórcze, strukturalne, termiczne i mechaniczne wytypowano wyłącznie kompozyty z jedną zawartością napełniacza.

Uzasadnieniem wyboru 5% stężenia jest fakt, że powyżej tej ilości haloizytu w osnowie występuje wyższe ryzyko jego aglomeryzacji, co może być przyczyną istotnego pogorszenia właściwości. Biorąc pod uwagę perspektywę przemysłowej aplikacji kompozytów byłoby to niekorzystne. Ponadto, wybór 5% zawartości napełniacza haloizytowego w różnych formach (pochodzenie, wielkość cząstek) umożliwia kompletne porównanie właściwości kompozytów zaprezentowanych we wszystkich publikacjach [P1-P5].

Jako materiał referencyjny przyjęto nienapełniony PVC [P1], [P2] i [P4], nienapełniony HDPE [P3] oraz kompozyt PVC napełniony mączką drzewną [P5]. W dyskusji nad wpływem kalcynacji haloizytu na właściwości kompozytów uwzględniono wyniki badań zaprezentowane w jednej publikacji [P1] (haloizyt z kopalni Dunino surowy i kalcynowany) oraz przedstawione w dwóch publikacjach: w [P2] dotyczące nanorurek haloizytowych niemodyfikowanych i w [P4], w której opisano badania kompozytów z nanorurkami kalcynowanymi.

7.2.1 Właściwości przetwórcze

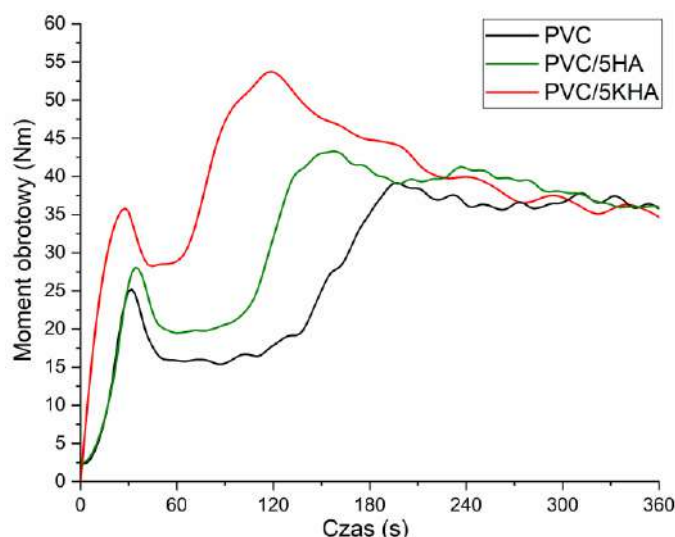
Określenie właściwości przetwórczych jest szczególnie istotne w przypadku PVC, ze względu na odmienne, w porównaniu do innych termoplastycznych tworzyw wielkotonażowych zjawiska, jakie zachodzą podczas przetwarzania, gdy polimer ten poddany jest jednoczesnemu działaniu ciepła, ścinania i ciśnienia. Następuje wówczas przemiana pierwotnych ziaren polimeru w jednorodnie uplastyczniony materiał określaną jako żelowanie PVC (*ang. fusion, gelation*). Żelowaniu suspensyjnego PVC towarzyszy stapianie krystalitów pierwotnych obecnych w ziarnach popolimeryzacyjnych, które po ochłodzeniu formują strukturę wtórną złożoną z fizycznej sieci krystalitów trwale połączonych z amorficzną osnową [106][144].

Bezpośrednią obserwację dynamiki zmian w żelującym materiale umożliwiają badania plastografometryczne. Podczas ugniatania w zamkniętej, termostatowanej komorze plastografometru rejestrowane są w czasie rzeczywistym zależności od lepkości ugniatanego materiału zmiany oporu, jaki przeciwstawia ten materiał obracającym się dwóm profilowanym

rotorom. Moment obrotowy oraz rzeczywista temperatura ugniatanego polimeru rejestrowane są w funkcji czasu w postaci typowego wykresu zwanego plastogramem. Badania plastografometryczne pozwalają nie tylko na analizę procesu żelowania nienapełnionych mieszanek PVC, ale także na określenie wpływu ich składu i dodatków na właściwości przetwórcze. Służą również do oceny przetwarzalności innych tworzyw termoplastycznych umożliwiając symulację w skali laboratoryjnej rzeczywistych warunków przetwórstwa występujących w przemysłowych urządzeniach przetwórczych. Urządzenia te są również niezwykle przydatne do powtarzalnej produkcji próbek do dalszych badań.

Przebieg plastogramów ugniatania kompozytów na osnowie PVC jest zbliżony do przebiegu plastogramu nieplastyfikowanego PVC [145][146]. Pierwszy wzrost momentu obrotowego związany jest z załadowaniem komory, następujący po nim spadek momentu obrotowego do wartości minimalnej zachodzi w efekcie stopniowej dezintegracji ziaren. Dalsze ugniatanie prowadzi do osiągnięcia maksymalnej wartości momentu obrotowego spowodowanej stopniowym uplastycznianiem rozdrobnionych ziaren i ich sukcesywnym łączeniem. Końcowy etap procesu żelowania związany jest ze zmniejszeniem momentu obrotowego i stabilizacją jego wartości, a ugniatana mieszanina znajduje się w stanie uplastycznionym. Prawidłowo dobrane warunki przetwórstwa tj. temperatura, prędkość obrotowa rotorów oraz czas przebywania mieszaniny w komorze są kluczowe dla uzyskania jednorodnej struktury, a więc pożądaných właściwości materiału końcowego [105][147].

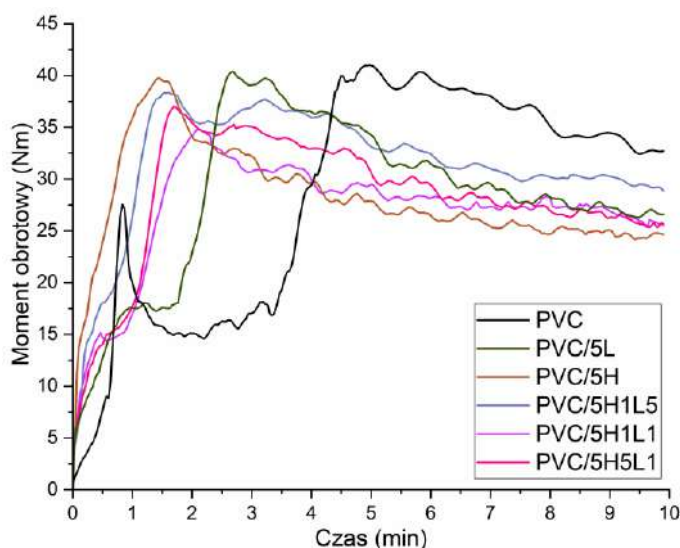
Na rysunku 11 przedstawiono plastogramy PVC i kompozytów PVC z udziałem surowego i kalcynowanego haloizytu pochodzącego z kopalni Dunino [P1]. Wprowadzenie 5% wag. napełniaczy obu rodzajów do polimerowej osnowy wpłynęło na zwiększenie wartości maksymalnego momentu obrotowego przy jednoczesnym skróceniu czasu żelowania odpowiednio o 23% (PVC/5HA) i 43% (PVC/5KHA) w porównaniu do PVC. Najwyższą wartość momentu obrotowego (54,1 Nm) zarejestrowano dla kompozytu PVC/KHA. Żelowanie PVC z napełniaczami zachodzi szybciej, co jest związane z tarciami cząstek napełniacza o siebie, o ziarna PVC i o ściany komory, które generuje dodatkowe ciepło. W efekcie następuje szybsze stapianie elementów ziarnistych i ugniatana mieszanina przechodzi do stanu lepkopłynnego.



Rys. 11. Zależność momentu obrotowego od czasu ugniatania PVC i kompozytów PVC z udziałem 5% wag. haloizytu pochodzącego z kopalni Dunino: surowego (HA) i kalcynowanego (KHA)

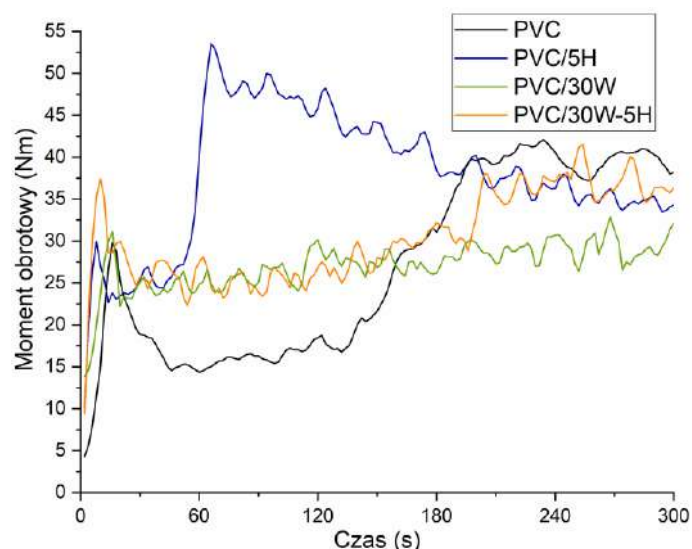
Zastosowanie napełniaczy hybrydowych miało również wpływ na właściwości przetwórcze kompozytów PVC [P2]. Na rysunku 12 przedstawiono plastogram

niemodyfikowanego PVC i kompozytów PVC z udziałem haloizytu, ligniny i napełniaczy hybrydowych. Najwyższą wartość maksymalnego momentu obrotowego zarejestrowano w przypadku kompozytów z pojedynczymi napełniaczami i była ona porównywalna do wartości momentu obrotowego nienapełnionego PVC, najniższą natomiast dla kompozytu PVC/5H1L1, przy czym różnica pomiędzy najniższą a najwyższą wartością momentu obrotowego wynosiła maksymalnie 5 Nm. Wprowadzenie 5% wag. napełniaczy, niezależnie od ich rodzaju, wpłynęło na obniżenie wartości momentu obrotowego w stanie równowagi oraz skrócenie czasu do osiągnięcia maksymalnej wartości momentu obrotowego. Najdłuższy czas żelowania zarejestrowano dla nienapełnionego PVC (4,8 minuty), a wprowadzenie ligniny spowodowało skrócenie tego czasu do 2,7 minuty, zaś niekalcynowanych nanorurek haloizytowych do 1,4 minuty. Krótszy czas żelowania kompozytu z udziałem haloizytu w porównaniu do kompozytu z ligniną może wynikać z mniejszych rozmiarów cząstek napełniacza mineralnego, dzięki czemu lepiej przewodzą ciepło w ugniatanym materiale. Czas żelowania kompozytów PVC z udziałem napełniaczy hybrydowych, niezależnie od proporcji obu składników, mieścił się w zakresie od 1,5 min do 2,0 min.



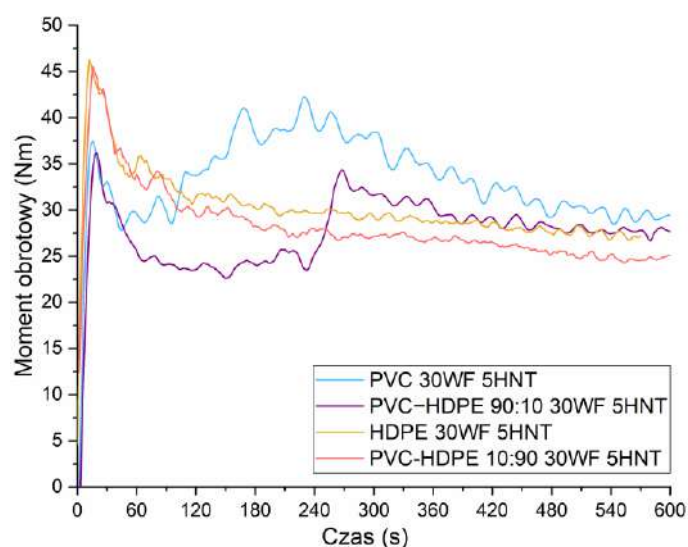
Rys. 12. Zależność momentu obrotowego od czasu ugniatania PVC i kompozytów PVC z udziałem 5% wag. haloizytu i ligniny oraz napełniaczy hybrydowych o stosunku składników jak 1:5, 5:1 i 1:1

Analizę plastografometryczną wykonano również dla kompozytów PVC zawierających jednocześnie 5% wag. kalcynowanych nanorurek haloizytu i 30% wag. mączki drzewnej (Rys. 13) [P4]. Proces żelowania rozpoczyna się po dostarczeniu odpowiedniej ilości ciepła do ziaren PVC, dlatego gorsza przewodność cieplna mączki drzewnej mieszaniny PVC/30W wpływa na wydłużenie czasu żelowania o 22% w porównaniu do nienapełnionego PVC. Dodatek drugiego napełniacza w postaci haloizytu spowodował, że czas ten był dłuższy jedynie o 14% w porównaniu do niemodyfikowanego PVC, co wiąże się z generowaniem dodatkowego ciepła w wyniku zwiększonego tarcia cząstek mineralnych oraz cząstek drzewnych. Najwyższą wartość maksymalnego momentu obrotowego wykazywał kompozyt PVC/5H i jest ona wyższa o 25% od wartości zarejestrowanej dla PVC. Wartość maksymalnego momentu obrotowego kompozytu PVC/30W była porównywalna, a kompozytu PVC/30W-5H większa jedynie o 7%, w porównaniu do nienapełnionego PVC. Niższe wartości maksymalnego momentu obrotowego są korzystniejsze z punktu widzenia obciążeń mechanicznych urządzenia przetwórczego, dlatego zasadne jest stosowanie jednocześnie obu napełniaczy tj. mączki drzewnej i haloizytu.



Rys. 13. Zależność momentu obrotowego od czasu ugniatania PVC i kompozytów PVC z udziałem 5% wag. kalcynowanego haloizytu i mączki drzewnej

Na rysunku 14 przedstawiono plastogramy kompozytów na osnowie PVC, HDPE i PVC–HDPE (proporcja składników jak 90:10 i 10:90) z udziałem 5% wag. HNT i 30% wag. WF [P5]. Na plastogramie kompozytów na osnowie HDPE i PVC–HDPE 10:90 zaobserwowano występowanie jedynie jednego maksimum momentu obrotowego związanego z załadowaniem komory, po czym jego wartość zmalała i ustabilizowała się na stałym poziomie. Przebieg plastogramu ugniatania kompozytu na osnowie PVC i PVC–HDPE 90:10 jest charakterystyczny dla ugniatania mieszanek nieplastyfikowanego PVC, tj. występują dwa maksima, jedno związane z załadowaniem komory i drugie świadczące o żelowaniu materiału. Dodatek HDPE w mieszaninie z PVC wpłynął na wydłużenie czasu żelowania o 16% i zmniejszenie wartości maksymalnego momentu obrotowego o 19% w porównaniu do PVC 30WF 5HNT. Wartość momentu obrotowego w stanie równowagi kompozytu PVC 30WF 5HNT była natomiast nieznacznie wyższa w porównaniu do kompozytu PVC–HDPE 90:10 30WF 5HNT.



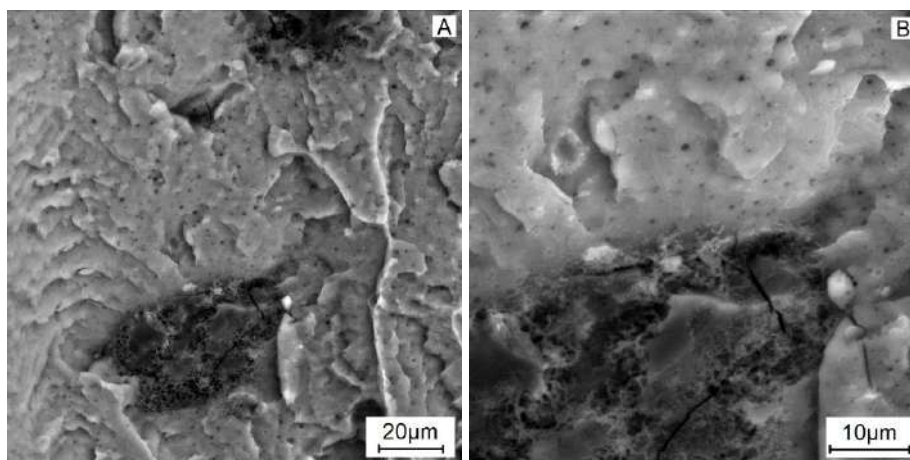
Rys. 14. Zależność momentu obrotowego od czasu przetwórstwa PVC, HDPE i kompozytów PVC–HDPE 10:90 i 90:10 z udziałem 5% wag. kalcynowanego haloizytu i 30% wag. mączki drzewnej

Podsumowując, stosowanie haloizytu jako napełniacza nieplastyfikowanej mieszanki PVC wpływa na wzrost wartości maksymalnego momentu obrotowego podczas ugniatania i skrócenie czasu żelowania mieszanki PVC [P1], [P4], przy czym kalcynacja nieznacznie wzmacnia ten efekt [P1]. Skrócenie czasu żelowania PVC zaobserwowano również w przypadku zastosowania napełniaczy hybrydowych [P2]. Efekt wydłużenia czasu żelowania obserwuje się natomiast po wprowadzeniu jednocześnie kalcynowanego haloizytu i mączki drzewnej do osnowy PVC [P4], co może być związane z ograniczonym transportem ciepła wewnątrz ugniatanej mieszaniny na skutek obecności cząstek drewna.

Wprowadzenie napełniaczy hybrydowych powoduje uzyskanie nieznacznie niższych wartości maksymalnego momentu obrotowego w porównaniu do PVC, zatem zasadne jest stosowanie napełniaczy mineralnych i pochodzenia roślinnego w formie hybrydowej biorąc pod uwagę mniejsze obciążenia mechaniczne urządzenia przetwórczego [P2]. Analiza plastogramów kompozytów PVC z napełniaczami hybrydowymi wskazuje na zmniejszenie wartości momentu obrotowego w stanie równowagi co jest związane z korzystnym zmniejszeniem lepkości mieszaniny w stanie lepkopłynnym [P2].

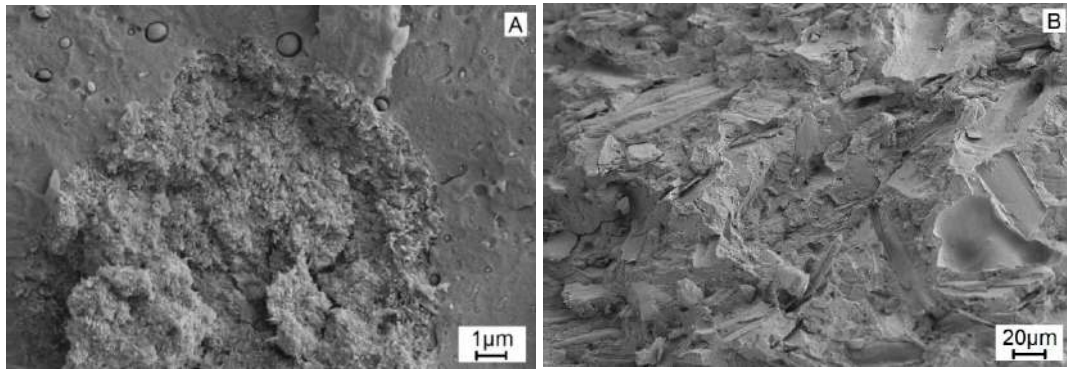
7.2.2 Właściwości strukturalne

W celu oceny jednorodności rozproszenia nanorurek haloizytu w polimerowej osnowie przeprowadzono obserwacje powierzchni przełomów wszystkich badanych w ramach niniejszej pracy kompozytów z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego. W tej części pracy doktorskiej zostaną omówione jedynie zdjęcia kompozytów, w których stężenie napełniacza wynosiło 5% wag.



Rys. 15. Mikrofotografie SEM (A, B) powierzchni przełomu kompozytu PVC/5H1L5 z publikacji [P2]

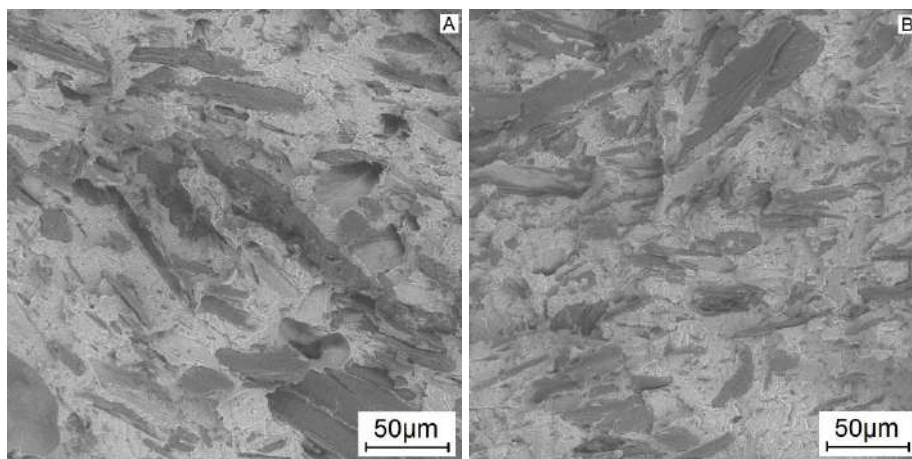
Na rysunku 15 przedstawiono zdjęcia powierzchni przełomu kompozytu PVC z napełniaczem haloizyt-lignina w proporcji 1:5 [P2]. Ciemne obszary to zatopione w osnowie polimerowej cząstki ligniny o wydłużonym kształcie i powierzchni ok. $1500 \mu\text{m}^2$ (promień główny ok. $50 \mu\text{m}$), na powierzchni których widoczne są pojedyncze, jasne cząstki haloizytu o wielkości około $1\text{-}2 \mu\text{m}$. Nie zaobserwowano pustych miejsc powstałych po oddzieleniu cząstek napełniacza z osnowy na skutek złamania próbki, co świadczy o dobrej ich adhezji z fazą polimerową.

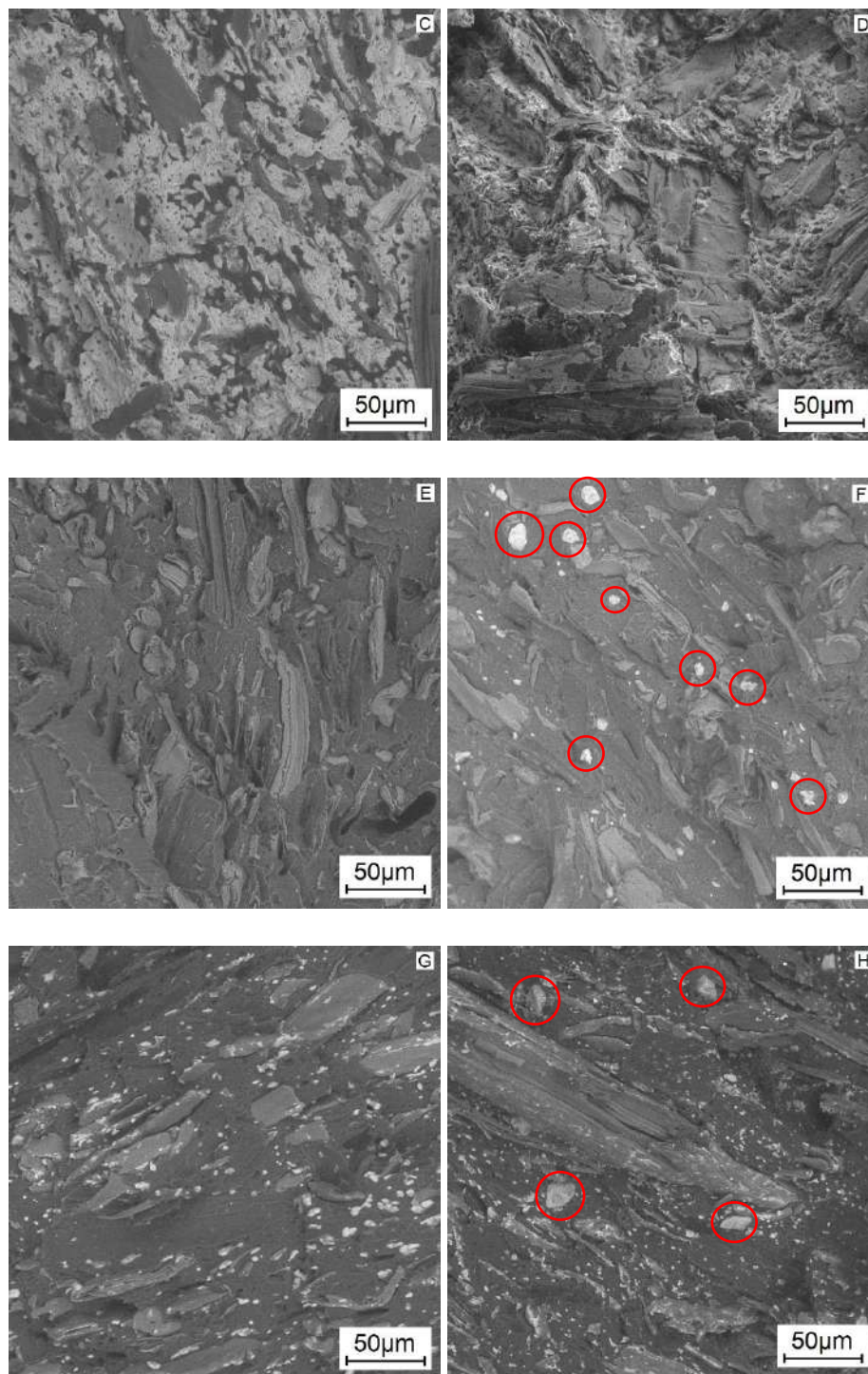


Rys. 16. Mikrofotografie SEM powierzchni przełomu kompozytów A) PVC/5H, B) PVC/30W-5H

W pracy [P4] stwierdzono, że obecność mączki drzewnej w mieszaninie PVC sprzyja dobremu rozproszeniu napełniacza mineralnego w osnowie. Na mikrofotografii przedstawionej na rysunku 16A widoczny jest aglomerat nanorurek haloizytowych o szerokości ok. 10 µm obecny na powierzchni przełomu PVC/5H. Powierzchnia aglomeratu przylega do fazy polimerowej, co świadczy o korzystnej adhezji na granicy faz polimer-napełniacz. Nie zaobserwowano natomiast obecności aglomeratów HNT na zdjęciu kompozytu PVC z 30% wag. udziałem mączki drzewnej (Rys. 16B). Włókna mączki drzewnej generują dodatkowe tarcie podczas przetwórstwa, co sprzyja dobremu zdyspergowaniu nanorurek w osnowie polimerowej.

Na rysunku 17 przedstawiono mikrofotografie SEM kompozytów na osnowie PVC, HDPE i PVC-HDPE w proporcji 10:90 i 90:10 zawierających wyłącznie 30% wag. mączki drzewnej oraz jednocześnie mączkę drzewną i kalcynowany napełniacz mineralny.

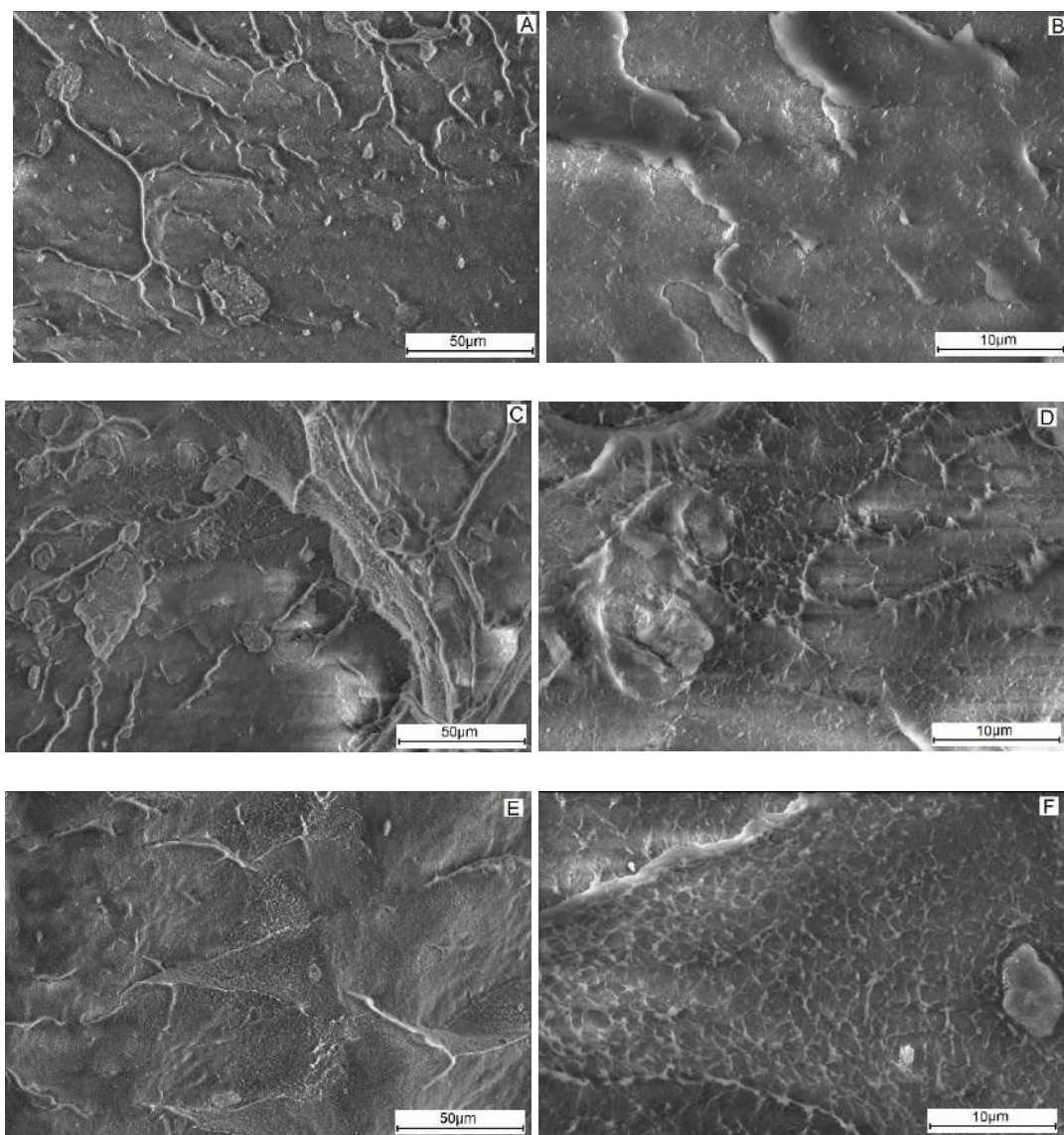




Rys. 17. Mikrofotografie SEM kompozytów: A) PVC 30WF, B) PVC 30WF 5HNT, C) PVC–HDPE 90:10 30WF, D) PVC–HDPE 90:10 30WF 5HNT, E) HDPE 30WF, F) HDPE 30WF 5HNT, G) PVC–HDPE 10:90 30WF, H) PVC–HDPE 10:90 30WF 5HNT

Na powierzchni przełomu kompozytów na osnowie mieszaniny PVCHDPE (Rys. 17C-D, G-H) zlokalizować można wtrącenia cząstek polimeru o mniejszym udziale, jednorodnie rozproszonych w fazie ciągłej polimeru o udziale dominującym. Na obrazach kompozytów na osnowie PVC i mieszaniny PVC–HDPE 90:10 (Rys. 17B, D) nie zaobserwowano aglomeratów halozytu, co może być związane z wyższymi naprężeniami ścinającymi podczas przetwórstwa wynikającymi z obecności mączki drzewnej. Włókna mączki drzewnej są silnie zatopione

w osnowie polimerowej, co może świadczyć o silnych oddziaływaniach na granicy faz polimer-napełniacz (Rys. 17 A–D). Słabszą adhezję mączki drzewnej z osnową polimerową zaobserwowano w przypadku kompozytów na osnowie HDPE i PVC–HDPE 10:90, gdzie włókna zostały całkowicie lub częściowo z niej wyrwane (Rys. 17E–H). Ponadto, na obrazach kompozytów na osnowie HDPE i PVC–HDPE 10:90 (Rys. 17F, H) zaobserwować można aglomeraty haloizytu o średnicy ok. 5-10 μm .



Rys. 18. Mikrofotografie SEM kompozytów: HDPE/5HNT (A, B), HDPE/5alk– HNT (C, D), HDPE/5m–HNT (E, F) z publikacji [P3]

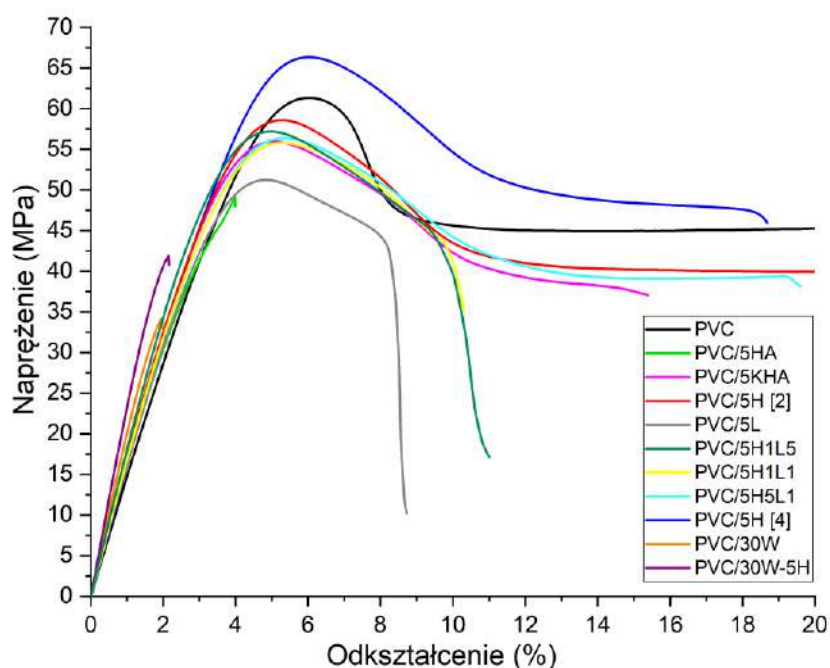
Na powierzchni przełomów kompozytów na osnowie HDPE stwierdzono obecność aglomeratów nanorurek haloizytowych surowych (HNT), alkalizowanych (alk-HNT) i modyfikowanych silanami (m-HNT) [P3]. Na mikrofotografiach SEM kompozytów HDPE/5HNT (Rys. 18A, B) zaobserwowano zatopione w osnowie aglomeraty napełniacza o średnicy ok. 5 μm , a powierzchnia przełomu jest krucha i gładka. Nieco większe aglomeraty o średnicy ok. 10 μm widoczne są na mikrofotografii SEM kompozytów HDPE z udziałem haloizytu alkalizowanego (Rys. 18C, D). Jednak w obszarze, gdzie haloizyt jest rozproszony równomiernie zaobserwowano zmianę charakteru powierzchni przełomu osnowy polimerowej z kruchej na plastyczną. Taki sam efekt związany ze zmianą charakteru pęknięcia jest wyraźnie

widoczny na mikrofotografiach SEM kompozytów HDPE z udziałem haloizytu modyfikowanego silanami, gdzie obszar kruchy, płaski sąsiaduje z plastycznym, ciągliwym co jest związane z równomierną dyspersją haloizytu w tym obszarze. Ponadto widoczne są pojedyncze aglomeraty haloizytu o powierzchni ok. 5 μm (Rys. 18 E, F).

7.2.3 Właściwości mechaniczne

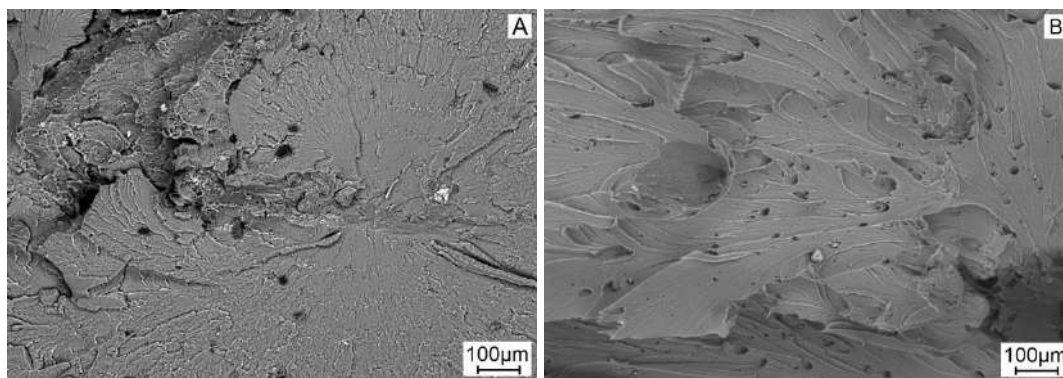
Na rysunku 19 przedstawiono analizowane w publikacjach [P1], [P2] i [P4] krzywe zależności naprężenie-odkształcenie PVC oraz kompozytów na osnowie PVC z udziałem 5% wag. napelniaczy. W przypadku nienapelnionego PVC, kompozytów PVC z udziałem kalcynowanego haloizytu pochodzącego z kopalni Dunino [P1], kompozytów PVC z udziałem ligniny, nanorurek haloizytowych, napelniaczy hybrydowych haloizyt-lignina [P2] i kalcynowanych nanorurek haloizytowych [P4] stwierdzono ciągliwy charakter pękania z wyraźną granicą plastyczności, a wartość naprężenia na granicy plastyczności odpowiada wytrzymałości na rozciąganie ($\sigma_Y = \sigma_M$).

Surowy haloizyt pochodzący z kopalni Dunino lub 30% wag. mączki drzewnej i 5% wag. kalcynowanych nanorurek haloizytowych wpływa na zmianę charakteru pękania z ciągliwego na kruchy, a w konsekwencji zanik granicy plastyczności kompozytów na osnowie PVC.



Rys. 19. Krzywa naprężenie-odkształcenie niemodyfikowanego PVC i kompozytów PVC z publikacji [P1], [P2] i [P4]

Potwierdzeniem zmiany charakteru pękania z kruchej na ciągliwą jest obraz SEM powierzchni przelomów kompozytów PVC/1HA i PVC/1KHA po próbie statycznego rozciągania (Rys. 20A, B) [P1]. Na mikrofotografii 20A widoczna jest krucha, gładka powierzchnia przelomu z zatopionymi aglomeratami surowego haloizytu wynoszącymi ok. 50 μm . Plastyczny charakter odkształcenia zaobserwowano na fotografii 20B, gdzie widoczna jest deformacja osnowy polimerowej w kierunku rozciągania. Przesuwanie się warstw polimerowych podczas rozciągania próbki zawierających twarde cząstki kalcynowanego napelniacza spowodowało powstanie elipsoidalnych przestrzeni, w których zatopione są aglomeraty haloizytu o wielkości ok. 20 μm .



Rys. 20. Mikrofotografie SEM powierzchni kompozytów po statycznej próbie rozciągania (A) PVC/1HA, (B) PVC/1KHA

Wyniki badań właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu oraz udarności kompozytów na osnowie PVC będących przedmiotem badań opublikowanych w publikacjach [P1], [P2] i [P4] zamieszczono w tabeli 7. Najniższym modułem sprężystości przy rozciąganiu charakteryzuje się niemodyfikowany PVC, a zastosowanie 5% wag. napełniaczy, niezależnie od ich rodzaju, wpływa na wzrost wartości E_t czyli sztywności kompozytów. Kompozyty na osnowie PVC z udziałem surowych i kalcynowanych nanorurek haloizytowych wykazują zbliżone wartości modułu sprężystości przy rozciąganiu [P2], [P4]. Wpływ obróbki termicznej napełniacza na sztywność kompozytów na osnowie PVC jest widoczny w przypadku haloizytu pochodzącego z kopalni Dunino, świadczy o tym wyższa wartość E_t kompozytu PVC/5KHA w porównaniu do kompozytu PVC/5HA [P1]. Wprowadzenie ligniny do osnowy PVC wpływa nieznacznie na wzrost wartości E_t kompozytów PVC, natomiast zastosowanie napełniacza hybrydowego haloizyt-lignina w stosunku wagowym 1:5 skutkuje największym wzrostem sztywności tj. o 17% w porównaniu do nienapełnionego PVC [P2]. Równomierna dyspersja HNT w osnowie PVC/30W skutkowało zwiększeniem sztywności o 14% w porównaniu do kompozytu PVC/30W [P4].

Kompozyty PVC z udziałem kalcynowanych nanorurek haloizytowych jako jedyne spośród badanych kompozytów charakteryzowały się większym maksymalnym naprężeniem w porównaniu do niemodyfikowanego PVC; większa o 5MPa (o 8%,) wartość σ_M jest przypuszczalnie związana ze zmianą charakteru haloizytu z hydrofilowego na hydrofobowy, który jest bardziej kompatybilny z osnową polimerową i przyczynia się do uzyskania lepszych oddziaływań na granicy faz polimer-napełniacz [P4]. Kalcynowany napełniacz wprowadzony do kompozytu PVC/30W wpływa również korzystnie na jego wytrzymałość na rozciąganie podwyższając jej wartość o 23% [P4]. Materiały kompozytowe z haloizytem pochodzącym z kopalni Dunino charakteryzowały się natomiast mniejszą wytrzymałością na rozciąganie w porównaniu do nienapełnionego PVC, jednak spadek wartości σ_M w przypadku kompozytów PVC z udziałem KHA (13%) był mniejszy niż spadek tej wartości w przypadku próbek HA (20%) [P1]. Zastosowanie napełniaczy hybrydowych niezależnie od proporcji składników przyczynia się do obniżenia wytrzymałości na rozciąganie o ok. 7%, należy jednak zauważyć, że dzięki zawartości haloizytu w układzie z ligniną spadek σ_M jest mniejszy niż w przypadku zastosowania samej ligniny (obniżenie wartości σ_M o 16%) [P2].

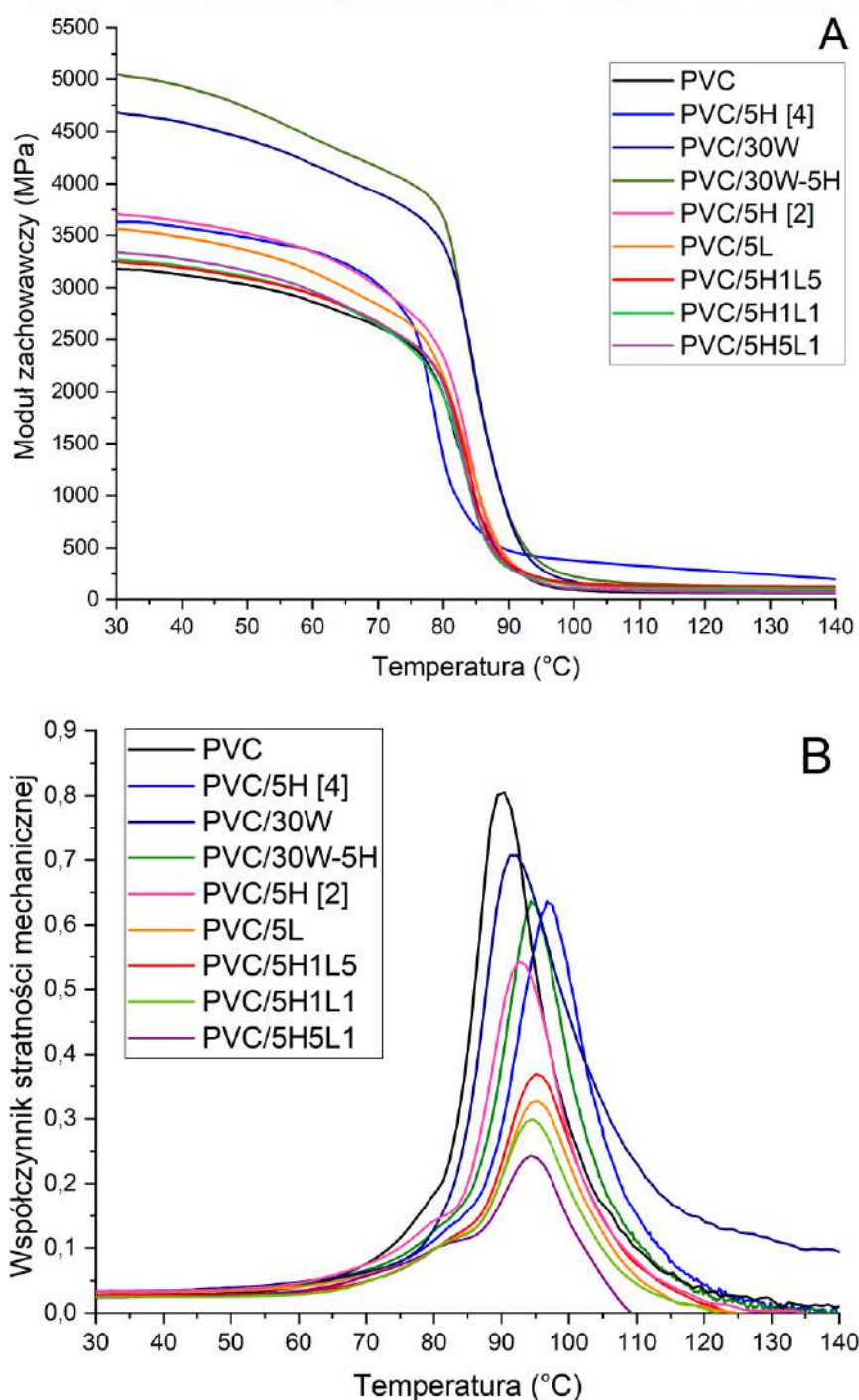
Tabela 7. Porównanie wybranych właściwości mechanicznych PVC i kompozytów PVC z haloizytem, napełniaczami hybrydowymi i mączką drzewną z nanorurkami haloizytu z publikacji [P1], [P2], [P4]

Publikacja	Oznaczenie próbki	a_{cU} [kJ/m ²]	E_t [MPa]	σ_Y [MPa]	σ_M [MPa]
P4	PVC	15,8	1570 (28)	61,3 (1,6)	61,3 (1,6)
P1	PVC/5HA	11,6 (0,6)	1660 (12)	-	49,2 (0,8)
	PVC/5KHA	13,8 (0,8)	1730 (12)	53,4 (1,0)	53,4 (1,0)
P2	PVC/5H	15,6 (3,0)	1740 (13)	58,8 (0,3)	58,8 (0,3)
	PVC/5L	17,6 (1,0)	1620 (23)	51,2 (1,1)	51,3 (1,1)
	PVC/5H1L5	16,8 (2,2)	1830 (8)	57,3 (0,2)	57,3 (0,2)
	PVC/5H1L1	14,1 (2,4)	1680 (22)	56,4 (4,1)	56,4 (4,1)
	PVC/5H5L1	15,1 (1,3)	1710 (14)	56,8 (0,7)	56,8 (0,7)
P4	PVC/5H	29,5	1720 (106)	66,3 (3,2)	66,3 (3,2)
	PVC/30W	4,7	2080 (63)	-	34,2 (1,2)
	PVC/30W-5H	4,7	2380 (55)	-	41,9 (2,7)
- brak granicy plastyczności					

Z analizy wyników badań udarności niemodyfikowanego PVC i kompozytów na osnowie PVC zamieszczonych w tabeli 7 wynika, że wprowadzenie do osnowy PVC haloizytu surowego oraz kalcynowanego pochodzącego z kopalni Dunino skutkowało obniżeniem udarności odpowiednio o 27% i 13% [P1]. Udarność kompozytów PVC z niemodyfikowanymi nanorurkami haloizytu jest zbliżona do udarności nienapełnionego PVC [P2]. Kalcynacja nanorurek haloizytowych przyczyniła się do wzrostu udarności kompozytu o 87% w porównaniu do nienapełnionego PVC, mimo obecności aglomeratów napełniacza w osnowie przedstawionych na rysunku 16A [P4]. Obecność 30% wag. mączki drzewnej w osnowie PVC znacząco obniża udarność kompozytów, a wprowadzenie dodatkowo 5% wag. kalcynowanych nanorurek haloizytowych nie wpływa na zmianę wartości a_{cU} [P4]. Dodanie do osnowy PVC napełniacza hybrydowego haloizyt-lignina w proporcji 1:5 poprawia jej udarność o 6%. W przypadku kompozytów zawierających napełniacz o jednakowym lub przeważającym w stosunku do ligniny udziale haloizytu (PVC/5H1L1 i PVC/5H5L1) udarność jednak maleje odpowiednio o 11% i 4% w porównaniu do wartości a_{cU} nienapełnionego PVC [P2]. Zmniejszenie odporności na uderzenia może wynikać z obecności aglomeratów napełniacza hybrydowego widocznych na obrazach SEM (Rys. 15), które stanowią miejsca kumulacji

naprężeń. Choć wpływ napełniaczy hybrydowych na uduerność kompozytów PVC jest niekorzystny, to należy podkreślić, że wartość a_{cU} maleje jedynie o 11% lub mniej.

Na rysunku 21 przedstawiono termogramy DMTA niemodyfikowanego PVC i kompozytów PVC, a w tabeli 8 zestawiono wartości modułu zachowawczego (E') wyznaczone w temperaturze 30 °C, 50 °C, 70 °C oraz temperatury zeszklenia (T_g $\tan\delta$) wszystkich badanych materiałów kompozytowych zawierających 5% wag. napełniaczy różnego rodzaju.



Rys. 21. Termogramy DMTA PVC i kompozytów PVC: moduł zachowawczy (A) i tangens kąta stratności mechanicznej (B) z publikacji [P2], [P4]

Tabela 8. Moduł zachowawczy oraz temperatura zeszklenia PVC i kompozytów PVC z publikacji [P2] i [P4]

Publikacja	Nazwa próbki	E' [MPa]			T _{g tanδ} [°C]
		30 °C	50 °C	70 °C	
P4	PVC	3177	3029	2594	90,4
P2	PVC/5H	3698	3525	3066	92,9
	PVC/5L	3514	3341	2823	94,3
	PVC/5H1L5	3229	3056	2638	94,5
	PVC/5H1L1	3249	3085	2674	94,4
	PVC/5H5L1	3360	3202	2763	93,7
P4	PVC/5H	3637	3478	3046	96,9
	PVC/30W	4684	4425	3905	91,3
	PVC/30W-5H	5046	4721	4152	94,5

Wprowadzenie napełniaczy, niezależnie od rodzaju, do osnowy PVC przyczyniło się do wzrostu temperatury zeszklenia wyznaczonej jako temperatura, w której $\tan\delta$ przyjmuje wartość maksymalną oraz wzrostu sztywności otrzymanych kompozytów, o czym świadczy wyższa wartość modułu zachowawczego (E') w temperaturze 30 °C, 50 °C i 70 °C.

Najwyższym modułem zachowawczym charakteryzują się kompozyty zawierające 30% wag. mączki drzewnej i dodatkowo 5% wag. kalcynowanych HNT; wartość E' w temperaturze 30 °C, 50 °C i 70 °C była w tym przypadku wyższa odpowiednio o 59%, 56% i 60% w stosunku do nienapełnionego PVC [P4]. Należy jednak nadmienić, że kalcynacja nanorurek haloizytowych wpłynęła na niewielkie obniżenie sztywności kompozytów PVC z ich udziałem [P4] w porównaniu do kompozytu z niemodyfikowanymi HNT [P2]; największy spadek wartości E' wynoszący 61 MPa odnotowano w temperaturze 30 °C i był on tym mniejszy, im wyższa temperatura pomiaru.

Niemodyfikowane nanorurki haloizytowe korzystnie wpływają na moduł zachowawczy kompozytów na osnowie PVC, którego wartość była wyższa o ok. 500 MPa w porównaniu do E' osnowy, niezależnie od temperatury. Jednakże, wraz z rosnącym udziałem ligniny w napełniaczach hybrydowych wartość modułu kompozytów malała w kolejności PVC/5H5L1>PVC/5H1L1>PVC/5H1L5 [P2].

Analizując zmiany modułu zachowawczego E' w zakresie temperatur od 30 °C do 70 °C stwierdzono spadek jego wartości w zakresie od 16% (PVC/5H) [P4] do 20% (PVC/5L) [P2]. W przypadku pozostałych kompozytów PVC wartość modułu zachowawczego w tym zakresie temperatur zmniejszyła się o ok. 17% - 18%.

Dane zestawione w tabeli 8 wskazują na związany z obecnością napelniaczy wzrost temperatury zeszklenia PVC, który może wynikać z ograniczenia ruchliwości segmentów łańcuchów polimerowych. Najwyższy wzrost wartości $T_{g \tan\delta}$ zarejestrowano w przypadku kompozytu z kalcynowanymi nanorurkami haloizytowymi (o 7%) [P4], natomiast w przypadku zastosowania niekalcynowanych nanorurek haloizytowych [P2] wzrost ten wyniósł 3% w porównaniu do wartości $T_{g \tan\delta}$ niemodyfikowanego PVC.

Wprowadzenie 30% wag. mączki drzewnej do osnowy PVC skutkowało wzrostem temperatury zeszklenia o 0,9 °C, a dodatek HNT spowodował podniesienie tej temperatury o kolejne 3,2 °C. Podobny trend wzrostu temperatury zeszklenia stwierdzono w przypadku kompozytów PVC z napelniaczami hybrydowymi, niezależnie od ich składu; wartości $T_{g \tan\delta}$ kompozytów były wyższe o ok. 4 °C w porównaniu do nienapełnionego PVC [P2].

Podsumowując, wprowadzenie napelniaczy, niezależnie od ich rodzaju, wpływa na wzrost temperatury zeszklenia i sztywności kompozytów PVC. Najwyższym modulem zachowawczym charakteryzował się kompozyt z mączką drzewną, a wprowadzenie kalcynowanego HNT spowodowało dodatkowy wzrost wartości E' . Efekt ten stwierdzono niezależnie od temperatury pomiaru w zakresie od 30°C do 70°C, przy czym wartość modułu maleje ze wzrostem temperatury w tym zakresie. Choć prawidłowość taką stwierdzono dla każdego z badanych kompozytów, to obniżenie wartości E' mierzonej w temperaturze 70°C wynosi maksymalnie 20%, co nie wyklucza takich kompozytów, szczególnie z udziałem 5% wag. kalcynowanych HNT, jako materiałów do wielu zastosowań wewnętrznych i zewnętrznych.

Zastosowanie napelniaczy, niezależnie od ich rodzaju, nie wpłynęło korzystnie na udarność i wytrzymałość kompozytów PVC, co może być związane z obecnością aglomeratów w osnowie polimerowej. Jednak wartości tych właściwości są wystarczające do wielu zastosowań i stanowią przyczynek do dalszego rozwoju koncepcji badawczej, której celem jest poprawa oddziaływań na granicy faz osnowa - napelniacz, a tym samym uzyskania materiału o zadowalających właściwościach mechanicznych.

7.2.4 Właściwości termiczne

Wyniki badań stabilności termicznej oznaczonej metodą czerwieni Kongo, temperatury mięknięcia Vicata oraz temperatury ugięcia pod obciążeniem zestawiono w tabeli 9.

Napelniacze pochodzenia roślinnego zastosowane w ramach niniejszej pracy wpływają na znaczący wzrost stabilności termicznej PVC badanej metodą czerwieni Kongo; w przypadku ligniny wzrost ten jest niemal trzykrotny, a mączki drzewnej dwukrotny. Jedną z przyczyn poprawy stabilności może być reakcja chlorowodoru uwalnianego podczas degradacji PVC z grupami metoksy w pierścieniach fenolowych, która prowadzi do powstania chlorometanu. Dzięki temu wydłuża się czas, po którym zachodzą procesy degradacyjne materiału, a zatem poprawia się stabilność termiczna kompozytów PVC. W przypadku ligniny taki efekt obserwowany jest również gdy jest składnikiem układu hybrydowego [P2]. Istotne jest, że wprowadzenie kalcynowanego haloizytu do kompozytu PVC/30W wydłuża dodatkowo o 2 minuty jego czas stabilności termicznej badanej metodą czerwieni Kongo, co jest dobrym wynikiem biorąc pod uwagę, że test stabilności prowadzono w temperaturze 200 °C [P4].

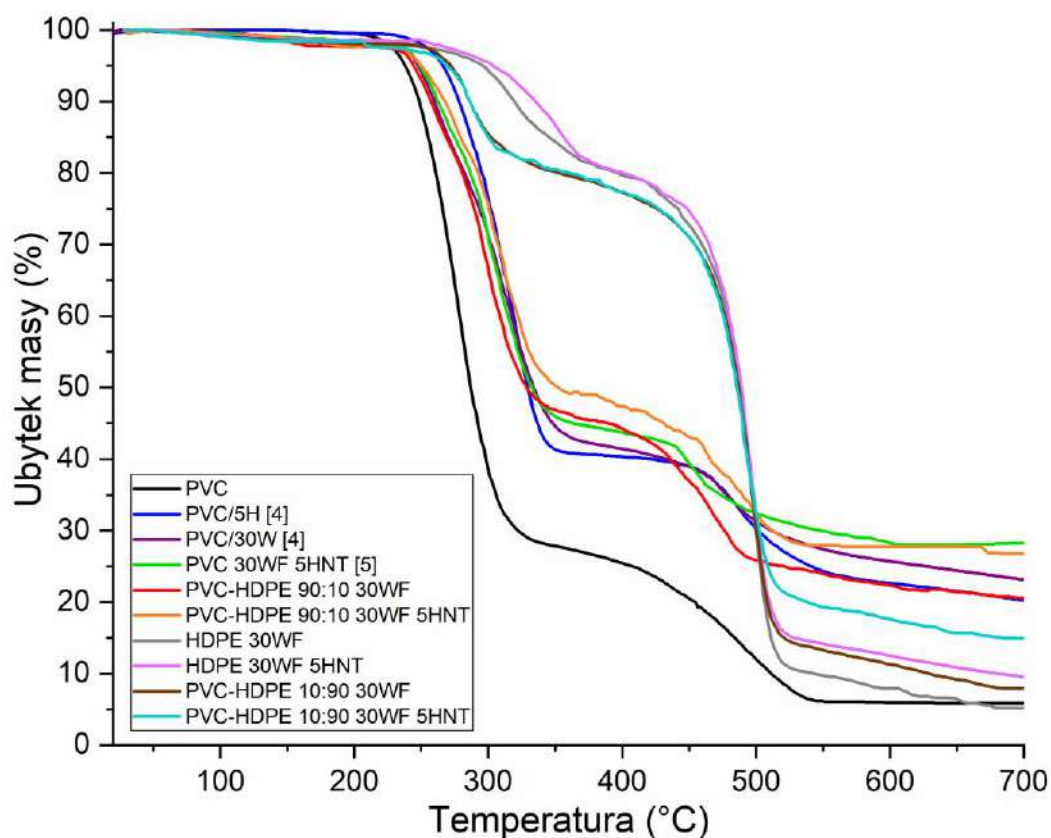
Natomiast zastosowanie jako napelniacza niemodyfikowanych nanorurek haloizytu [P2], kalcynowanych nanorurek haloizytu [P4] lub haloizytu pochodzącego z kopalni Dunino, niezależnie od zastosowanej obróbki termicznej [P1], prowadzi do nieznacznego tj. o ok. 1-3 minuty skrócenia czasu związanego z wydzielaniem się chlorowodoru. Należy jednak zauważyć, że czas stabilności termicznej jest dłuższy niż czas przebywania materiału w urządzeniu przetwórczym np. w wylączarce, zatem nie eliminuje go do przetwórstwa w stanie uplastycznionym.

Tabela 9. Właściwości termiczne PVC i kompozytów PVC z publikacji [P1], [P2], [P4]

Publikacja	Nazwa próbki	Stabilność termiczna czerwieni Kongo [min]	Temperatura mięknięcia Vicata [°C]	Temperatura ugięcia pod obciążeniem [°C]
P1	PVC	18 (1,0)	79,3 (0,2)	64,5 (0,2)
	PVC/5HA	15 (0,5)	80,8 (0,4)	65,5 (0,3)
	PVC/5KHA	17 (1,0)	81,2 (0,3)	65,9 (0,1)
P2	PVC/5H	15 (0,1)	82,3 (0,2)	-
	PVC/5L	46 (0,2)	81,7 (0,2)	-
	PVC/5H1L5	42 (0,5)	81,9 (0,1)	-
	PVC/5H1L1	30 (0,4)	82,5 (0,2)	-
	PVC/5H5L1	22 (1,0)	83,0 (0,2)	-
P4	PVC/5H	15 (1,0)	83,9 (0,4)	65,9 (0,3)
	PVC/30W	36 (0,5)	101,3 (0,2)	74,7 (0,2)
	PVC/30W-5H	38 (0,5)	106,6 (0,6)	74,5 (0,1)

Znaczący wzrost temperatury mięknięcia Vicata i ugięcia pod obciążeniem, odpowiednio o 22 °C i 10,2 °C, odnotowano w przypadku kompozytu napełnionego mączką drzewną. Modyfikacja tego kompozytu kalcynowanymi nanorurkami haloizytowymi wpłynęła na podwyższenie temperatury mięknięcia Vicata o kolejne 5,3 °C, temperatura ugięcia pod obciążeniem nie zmieniła się przy tym znacząco [P4]. Efektem zastosowania haloizytu pochodzącego z kopalni Dunino w kompozytach z PVC był również nieznaczny wzrost temperatury mięknięcia Vicata i ugięcia pod obciążeniem, których wartości wzrosły maksymalnie o 2 °C [P1]. Niewielki wzrost temperatury mięknięcia, w porównaniu do nienapełnionego PVC, stwierdzono także dla wszystkich kompozytów PVC z napełniaczami hybrydowymi, niezależnie od ich składu; jej wartości były jednocześnie wyższe niż temperatura Vicata kompozytu z ligniną, a w przypadku próbek PVC/5H1L1 i PVC/5H5L1 także nieznacznie wyższe niż kompozytu z haloizytem [P2].

Wyniki badań termogravimetrycznych niemodyfikowanego PVC, kompozytów PVC, HDPE i PVC-HDPE przedstawiono na rysunku 22 i zestawiono w tabeli 10.



Rys. 22. Krzywa termogravimetryczna niemodyfikowanego PVC i kompozytów PVC, HDPE i PVC-HDPE z publikacji [P4] i [P5]

Degradacja PVC jak i kompozytów na podstawie mieszaniny PVC i HDPE obejmuje dwa etapy. W przypadku kompozytów PVC/30W, procesy degradacji charakterystyczne dla PVC i mączki drzewnej nakładają się na siebie. W temperaturze 100-120 °C dochodzi do utraty wody obecnej w mączce drzewnej. Pierwszy etap degradacji kompozytu przebiega w temperaturze ok. 250 °C, gdzie zachodzą jednocześnie dwa procesy: rozkład mączki drzewnej do kwasu mrówkowego oraz reakcja dehydrochlorowania PVC, prowadząca do powstawania struktur polienowych. W drugim etapie, w temperaturze wyższej niż 320 °C, dochodzi do jednoczesnej degradacji hemicelulozy i celulozy z mączki drzewnej oraz do dalszej degradacji PVC, w tym krakingu termicznego sprzężonych sekwencji polienowych, a także tworzenia resztkowych zwęglań [148][149].

Proces degradacji nienapełnionego HDPE obejmuje jeden etap, który rozpoczyna się w temperaturze 380 °C, gdzie polimer gwałtownie traci masę i jest prawie całkowicie przekształcany w substancje lotne [150]. Również w przypadku kompozytów HDPE 30WF możemy wyodrębnić jeden etap, ale proces degradacji rozpoczyna się w temperaturze 300 °C, co związane jest z końcową degradacją mączki drzewnej (Rys. 22).

Kalcynacja nanorurek haloizytowych nie wpłynęła znacząco na zmianę temperatury ubytku 1%, 5%, 10% i 50% masy; różnica pomiędzy wartościami tych temperatur kompozytów PVC/5H [P2] i PVC/5H [P4] wynosiła maksymalnie 5 °C. Wartość temperatury ubytku masy kompozytów z udziałem ligniny, surowego HNT i napełniaczy hybrydowych na wszystkich etapach degradacji jest wyższa niż niemodyfikowanego PVC; najwyższą temperaturę 1% ubytku masy kompozytów PVC z udziałem napełniaczy hybrydowych zarejestrowano dla kompozytu PVC/5H1L5 [P2].

Wyniki badań TGA kompozytów PVC/30W i PVC 30WF z udziałem 5% wag. kalcynowanych nanorurek haloizytowych przedstawiono w pracach [P4] i [P5], przy czym w pracy [P4] są to materiały będące podstawowym przedmiotem badań, a w pracy [P5] stanowią odniesienie dla kompozytów złożonych z mieszanin PVC i HDPE. Stwierdzone różnice wartości temperatur ubytku masy tych kompozytów wynikają prawdopodobnie z różnych naważek próbek i/lub postaci próbek tj. w badaniach TGA opisanych w [P4] był to fragment wypraski natomiast w [P5] przemiał.

W przypadku zastosowania jako napełniacza mączki drzewnej temperatura ubytku 1% masy jest niższa o odpowiednio o 78,9 °C [P4] i 98,3 °C [P5] w porównaniu do nienapełnionego PVC, ale wprowadzenie kalcynowanych nanorurek haloizytu do kompozytu PVC z udziałem 30% wag. mączki drzewnej powoduje, że temperatura początku degradacji jest wyższa odpowiednio o 20,5 °C [P4] i o 30,2 °C [P5].

Podobną zależność zarejestrowano dla kompozytów na osnowie HDPE z udziałem 30% wag. mączki drzewnej gdzie wprowadzenie kalcynowanych nanorurek haloizytowych do tego kompozytu wpłynęło na podwyższenie temperatury ubytku 1%, 5%, 10% i 50% masy odpowiednio o 16,8 °C, 7,2 °C, 15 °C, 0,7 °C.

Zastosowanie haloizytu w kompozytach PVC–HDPE 10:90 nie miało znacznego wpływu na wzrost wartości $T_{1\%}$, $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ i $T_{50\%}$, co może być związane z obecnością aglomeratów napełniacza widocznych na mikrofotografiach SEM (Rys. 17H) [P5].

Tabela 10. Wyniki analizy termogravimetrycznej niemodyfikowanego PVC i kompozytów PVC z publikacji [P2], [P4] i [P5]

Publikacja	Nazwa próbki	$T_{1\%}$	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$
P4	PVC	215,4	238,1	248,7	286,1
P2	PVC/5H	243,7	267,7	278,9	325,3
	PVC/5L	261,1	276,6	285,5	330,3
	PVC/5H1L5	256,3	273,9	285,0	328,6
	PVC/5H1L1	253,5	272,3	283,0	327,2
	PVC/5H5L1	243,1	263,3	276,6	321,3
P4	PVC/5H	238,8	266,6	280,9	329,8
	PVC/30W	136,5	247,5	265,7	332,7
	PVC/30W-5H	157,0	257,7	265,0	357,1
P5	PVC 30WF	117,1	248,3	260,3	328,3

	PVC 30WF 5HNT	147,3	247,9	261,5	331,8
	PVC–HDPE 90:10 30WF	111,4	254,9	269,3	342,0
	PVC–HDPE 90:10 30WF 5HNT	144,6	250,0	267,7	351,0
	HDPE 30WF	101,5	295,4	319,3	488,3
	HDPE 30WF 5HNT	118,3	302,6	334,3	489,0
	PVC–HDPE 10:90 30WF	102,5	270,9	286,0	486,4
	PVC–HDPE 10:90 30WF 5HNT	101,4	267,7	285,2	485,0

Podsumowując, warunkiem uzyskania korzystnych właściwości termicznych kompozytów z udziałem haloizytu jest jego homogeniczna dyspersja w osnowie polimerowej. Efektem równomiernego rozproszenia HNT w kompozytach na osnowie PVC i PVC–HDPE 90:10 z udziałem mączki drzewnej jest wzrost temperatury $T_{1\%}$ o ponad 20°C. Natomiast w przypadku kompozytów PVC–HDPE 10:90 30WF, w których zaobserwowano obecność aglomeratów napełniacza, nie stwierdzono poprawy stabilności termicznej. Wprowadzenie napełniaczy, niezależnie od ich rodzaju, do osnowy PVC wpływa na wzrost temperatury mięknięcia V_{icat} i ugięcia pod obciążeniem. Zastosowanie napełniaczy hybrydowych stanowiących połączenie haloizytu i ligniny w proporcji 1:1 i 1:5 w kompozytach na osnowie PVC wpływa na wzrost stabilności termicznej kompozytów badanej metodą czerwieni Kongo odpowiednio o 12 i 24 minuty.

8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Haloizyt zastosowany jako napełniacz poli(chloru winylu) i polietylenu wysokiej gęstości oraz mieszanin obu polimerów wpłynął na właściwości strukturalne, przetwórcze, mechaniczne i termiczne kompozytów na osnowie tych polimerów.

W przedstawionej rozprawie doktorskiej omówiono szczegółowo wyniki badań materiałów zawierających taką samą ilość kolejnych napełniaczy tj. 5% wag. haloizytu o różnym pochodzeniu, morfologii i wielkości cząstek, który poddano dodatkowo modyfikacji, napełniacza hybrydowego haloizyt-lignina oraz haloizytu jako jednego z dwóch składników w mieszaninie z mączką drzewną.

Biorąc pod uwagę kryterium właściwości przetwórczych najbardziej korzystne jest wprowadzenie do osnowy PVC napełniaczy hybrydowych z uwagi na niższe wartości

maksymalnego momentu obrotowego, z kolei najwyższy wzrost właściwości mechanicznych tj. modułu sprężystości przy rozciąganiu i modułu zachowawczego zaobserwowano po wprowadzeniu kalcynowanych nanorurek haloizytowych i jednocześnie mączki drzewnej. Równomiernie rozproszone kalcynowane nanorurki haloizytu w osnowie PVC i PVC–HDPE 90:10 z mączką drzewną tworzą efekt barierowy, co wpływa na poprawę stabilności termicznej szczególnie w temperaturach przetwórstwa.

Wyniki badań przedstawione w publikacjach [P1-P5] potwierdzają, że właściwości kompozytów wytworzonych z udziałem tych napełniaczy zależą istotnie od ich stężenia, zatem przedstawione poniżej wnioski obejmują wyniki badań wszystkich kompozytów zawierających napełniacz o stężeniu w zakresie od 1% do 10% wag., opublikowane w artykułach [P1-P5].

Tendencje zmian wybranych właściwości kompozytów na osnowie PVC i jego mieszanin związanych ze stosowanymi napełniaczami zestawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Tendencje zmian wybranych właściwości kompozytów PVC związanych ze stosowanymi napełniaczami

Publika cja	Osnowa	Napełniacz	Materiał odniesienia	Średnica aglomeratów (SEM)	Maksymalny moment obrotowy	Czas żelowa nia	Moduł sprężystości przy rozciąganiu	Wytrzymałość na rozciąganie	Udarność	Stabilność termiczna badana metodą Kongo	VST/ HDT	TGA
P1	PVC	HA	PVC	ok. 50 μm	+	-	+	-	-	-	+	
		KHA		ok. 20 μm	+	-	+	+	+/-	+/-	+	
P2	PVC	H	PVC	ok. 20 μm	+	-	+	-	+/-	-	+**	-/+*
		H / L		w zależności od proporcji składników H do L: ok. 10-50 μm (L) / 1-2 μm (H)	-	-	+	-	+/-	+	+**	H1L5, H1L1 +*, H5L1 -/+*
P4	PVC	H	PVC	ok. 10 μm	+	-	+	+	++	+/-	+	+*
		W / H		brak aglomeratów	+	+	+	-	-	++	+	-/+*
P5	PVC	HNT / WF	PVC 30WF	brak aglomeratów	+	-						+*

	90:10 PVC- HDPE		PVC- HDPE 90:10 30WF	brak aglomeratów	+	-							+ w zakresie 160-200°C
	HDPE		HDPE 30WF	ok. 5-10 μm									+*
	10:90 PVC- HDPE		PVC- HDPE 10:90 30WF	ok. 5-10 μm									+ w zakresie 160-200°C

Legenda:

- spadek wartości

+ wzrost wartości

++ dwukrotny wzrost wartości

+/- przy najniższej stosowanej zawartości napelnacza wzrost, a następnie spadek wartości ze wzrostem stężenia

** nie badano temperatury ugięcia po obciążeniu

+* oznacza wzrost temperatury ubytku masy 1%, 5%, 10% i 50%

-/+* spadek wartości przy $T_{1\%}$, a następnie wzrost $T_{X\%}$ w zakresie badanych stężeń

Przeprowadzone badania pozwoliły na zrealizowanie wszystkich celów badawczych założonych w ramach niniejszej pracy i sformułowanie wniosków o charakterze poznawczym.

1. Oceniono wpływ cząstek haloizytu o wymiarze mikrometrycznym z uwzględnieniem ich obróbki termicznej na strukturę, właściwości przetwórcze, mechaniczne i termiczne kompozytów na osnowie PVC stwierdzając, że:
 - a) Haloizyt pochodzący z kopalni Dunino wpływa, niezależnie od zastosowanego stężenia w zakresie do 10% wag., na właściwości przetwórcze mieszanin na osnowie nieplastyfikowanego PVC; skrócenie czasu żelowania jest korzystne pod względem ekonomicznym a wzrost maksymalnego momentu obrotowego nie jest na tyle istotny, aby uniemożliwić przetwórstwo tych materiałów klasycznymi metodami w stanie uplastycznionym. Efekt skrócenia czasu żelowania i wzrostu maksymalnego momentu obrotowego jest większy, gdy zastosowano materiał kalcynowany.
 - b) Obróbka cieplna haloizytu przed wprowadzeniem do osnowy PVC spowodowała zmniejszenie średnicy jego aglomeratów widocznych na mikrofotografiach powierzchni przełomów kompozytów od ok. 50 μm do ok. 20 μm .
 - c) Kalcynacja haloizytu wpłynęła korzystnie na właściwości mechaniczne kompozytów PVC powodując wzrost modułu sprężystości przy rozciąganiu zarówno w porównaniu do niemodyfikowanego PVC jak i kompozytu PVC/HA. Zaobserwowano ponadto interesujący efekt zmiany charakteru pęknięcia kompozytów PVC/KHA z kruchego na plastyczny, niezależnie od stężenia napełniacza. Poprawa udarności kompozytów następuje jedynie przy najmniejszej stosowanej zawartości KHA, natomiast po wprowadzeniu HA lub przy wyższych stężeniach KHA w osnowie udarność malała.
 - d) Nieznaczną poprawę stabilności termicznej uzyskano stosując wyłącznie 1% kalcynowanego haloizytu, przy wyższych stężeniach napełniacza czas degradacji termicznej był krótszy. Niemniej jednak, zarówno kompozyty zawierające HA jak i KHA charakteryzowały się nieznacznie wyższą, w porównaniu do PVC, temperaturą mięknięcia Vicata i ugięcia pod obciążeniem. Nawet nieznaczne podwyższenie temperaturowego zakresu użytkowania przy zachowaniu niezmiennych właściwości mechanicznych jest niezmiernie istotne w aspekcie zastosowań elementów wykonanych z takich materiałów kompozytowych.
2. Przeanalizowano wpływ napełniaczy hybrydowych zawierających niemodyfikowane nanorurki haloizytowe na jednorodność struktury i właściwości przetwórcze, mechaniczne, termiczne kompozytów na osnowie PVC, co pozwoliło na następujące wnioski:
 - a) Z analizy właściwości przetwórczych podczas ugniatania wynika, że zarówno nanorurki haloizytowe jak i napełniacze hybrydowe nanorurki haloizytowe-lignina w mieszaninie z nieplastyfikowanym PVC powodują skrócenie czasu żelowania niezależnie od stężenia. Ponadto, maksymalny moment obrotowy podczas ugniatania kompozytów z udziałem napełniaczy hybrydowych ma mniejsze wartości, co dodatkowo potwierdza ich korzystny wpływ na właściwości przetwórcze.
 - b) Przetwarzanie nieplastyfikowanego PVC z układami hybrydowymi haloizyt-lignina o zawartości do 10% wag. metodą ugniatania pozwoliło na otrzymanie kompozytów o stosunkowo jednorodnej strukturze potwierdzonej obserwacjami SEM. Dodatkowo, mikrofotografie powierzchni przełomów oraz właściwości mechaniczne świadczą o dobrej adhezji napełniacz-polimer, szczególnie wówczas, gdy zawartość napełniacza hybrydowego wynosi 2,5% wag.
 - c) Rosnący udział wagowy napełniaczy hybrydowych, niezależnie od ich składu, w osnowie PVC wpływa na wzrost wartości modułu sprężystości przy rozciąganiu i modułu zachowawczego w temperaturze 30 °C, 50 °C i 70 °C. Najwyższymi wartościami modułu sprężystości charakteryzują się kompozyty z układem haloizyt-lignina 1:5. Najmniejszy spadek modułu zachowawczego w zakresie temperatury od

- 30 °C do 70 °C wykazują kompozyty z napełniaczem hybrydowym o proporcji haloizytu do ligniny jak 5:1, niezależnie od stężenia. Udarność kompozytów maleje wraz z rosnącym udziałem napełniaczy w osnowie, jedynie w przypadku zastosowania 2,5% wag. napełniaczy, niezależnie od ich rodzaju, wartość tej właściwości była wyższa niż nienapełnionego PVC.
- d) Stabilność termiczna badana metodą czerwieni Kongo kompozytów z udziałem napełniaczy hybrydowych była wyższa niż nienapełnionego PVC.
3. Oceniono efektywność modyfikacji chemicznej nanorurek haloizytowych jako napełniacza wpływającego na strukturę kompozytów na osnowie HDPE, co było podstawą następujących wniosków:
- a) Powierzchnię nanorurek haloizytowych skutecznie szczepiono grupami funkcyjnymi HMDS, co potwierdzono wynikami badań ich struktury metodami spektroskopii FTIR, XRD i analizą BET modyfikowanych nanorurek haloizytowych.
- b) Modyfikacja nanorurek haloizytowych z użyciem HMDS wpłynęła na poprawę ich zdyspergowania w osnowie polietylenu wysokiej gęstości w porównaniu do napełniacza niemodyfikowanego i alkalizowanego, co zaobserwowano jako zmianę charakteru powierzchni przełomu z gładkiego na plastyczny.
- c) Efektem uzyskania jednorodnego rozproszenia chemicznie zmodyfikowanych nanorurek haloizytowych w osnowie HDPE jest wzrost uporządkowania fazy krystalicznej, o którym świadczą wzrost temperatury topnienia ocenionej na podstawie DSC.
4. Oceniono wpływ kalcynowanych nanorurek haloizytowych na strukturę oraz właściwości przetwórcze i użytkowe kompozytów na osnowie nieplastyfikowanego PVC z mączką drzewną i stwierdzono, że:
- a) Wprowadzenie jednocześnie mączki drzewnej i kalcynowanego haloizytu do osnowy PVC wpływa na wydłużeniu czasu żelowania. Zarejestrowany podczas ugniatania kompozytu PVC/30W-5H niewielki wzrost momentu obrotowego nie eliminuje takiego materiału do przetwórstwa klasycznymi metodami w stanie uplastycznionym.
- b) Obecność mączki drzewnej w osnowie PVC sprzyja uzyskaniu homogenicznego rozproszenia kalcynowanych nanorurek haloizytowych; dla porównania w kompozycie PVC/5H zlokalizowano aglomeraty napełniacza o wielkości ok. 10 µm.
- c) Zastosowanie kalcynowanych nanorurek haloizytowych i mączki drzewnej w osnowie PVC wpływa na wzrost stabilności termicznej kompozytów potwierdzony wynikami badań TGA i testem czerwieni Kongo. Uwzględniając perspektywę przemysłowego przetwórstwa takich materiałów klasycznymi metodami, szczególnie ważna jest ich wyższa stabilność termiczna w zakresie temperatur od 160 °C do 200 °C. Z punktu widzenia użytkownika istotne jest natomiast podwyższenie temperatury mięknięcia Vicata i ugięcia pod obciążeniem obserwowane dla kompozytów PVC z mączką drzewną, a dodatek haloizytu w mieszaninie PVC/30W wzmacnia efekt wzrostu temperatury mięknięcia.
- d) Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów PVC z udziałem mączki drzewnej była wyższa po dodaniu 5% wag. kalcynowanych nanorurek haloizytowych. Wzrost modułu sprężystości przy rozciąganiu i modułu zachowawczego w zakresie temperatur od 30°C do 70°C kompozytów na osnowie PVC wynikający z synergistycznego efektu działania obu napełniaczy jest istotny w aspekcie potencjalnych zastosowań takich materiałów do produkcji elementów konstrukcyjnych.
5. W oparciu o wyniki badań przetwórczych, termicznych i strukturalnych przeanalizowano możliwości zastosowania mieszanin PVC–HDPE do wytwarzania kompozytów z dwoma

rodzajami napełniaczy o różnym pochodzeniu tj. mączki drzewnej i kalcynowanych nanorurek haloizytowych, co pozwoliło na sformułowanie następujących wniosków:

- a) Stwierdzono na podstawie analizy plastografometrycznej, że wprowadzenie kalcynowanego haloizytu wpływa na skrócenie czasu żelowania i nieznaczny wzrost momentu obrotowego kompozytów na osnowie PVC–HDPE 90:10 i PVC z mączką drzewną, związane ze wzrostem lepkości przetwarzanej mieszaniny.
- b) Obecność mączki drzewnej w osnowie polimerowej PVC i PVC–HDPE 90:10 generuje większe tarcie, które sprzyja równomiernemu rozproszeniu nanorurek haloizytu. Korzystnej dyspersji napełniacza nie stwierdzono w przypadku kompozytów na osnowie HDPE i PVC–HDPE 10:90, w których zaobserwowano aglomeraty haloizytu o średnicy ok. 5-10 μm .
- c) Nanorurki haloizytowe mają pozytywny wpływ na stabilność termiczną kompozytów wpływając na zmniejszenie ubytku masy w zakresie temperatur, w których PVC i HDPE są rutynowo przetwarzane.

Kierując się wynikami przeprowadzonych badań, jak również uwzględniając aktualne trendy rozwojowe w przemyśle tworzyw polimerowych, w tym kompozytów polimerowo-drzewnych, sformułowano następujące wnioski i ustalenia o charakterze użytkowym:

1. Haloizyt z kopalni Dunino może być wykorzystany jako tani i dostępny napełniacz mieszanek PVC do produkcji nowego tworzywa o korzystnych właściwościach użytkowych spełniających wymagania określonych zastosowań. Wprowadzenie haloizytu do PVC wpłynie na obniżenie kosztów produktu finalnego przy jednocześnie niezmiennych lub wyższych parametrach mechanicznych.
2. Kalcynacja haloizytu wpłynęła na poprawę jego kompatybilności z osnową PVC, co spowodowało zwiększenie oddziaływań na granicy faz polimer-napełniacz, a w konsekwencji poprawę właściwości mechanicznych kompozytów. Porównanie właściwości kompozytów PVC/HA i PVC/KHA wskazuje jednak, że poprawa ta nie jest tak znacząca jak oczekiwano. Stosowanie kalcynowanego haloizytu nie jest ekonomicznie uzasadnione w praktyce przemysłowej, biorąc pod uwagę dodatkowe koszty takiej obróbki, które wpłyną na wzrost ceny surowca, a w konsekwencji gotowego wyrobu.
3. Układ hybrydowy o stosunku haloizytu do ligniny wynoszącym 5:1, wydaje się być optymalny do zastosowania jako napełniacz w kompozytach PVC. Korzystne właściwości przetwórcze, termiczne (zwłaszcza VST), a także mechaniczne wykazują kompozyty zawierające już 2,5% wag tego materiału, przy jednoczesnym zapewnieniu możliwości bezpiecznego, bez ryzyka degradacji termicznej, przetwarzania w stanie uplastycznionym.
4. Korzystny wpływ ligniny jako składnika napełniacza hybrydowego w układzie z haloizytem na właściwości nieplastyfikowanego PVC stanowi przesłankę do dalszych badań nad wykorzystaniem odpadowej biomasy lignocelulozowej jako niskowartościowego produktu ubocznego z różnych sektorów przemysłu do wytwarzania napełniaczy hybrydowych ze składnikiem mineralnym pochodzącym ze złóż naturalnych. Wytworzony z takich składników materiał hybrydowy może być ekoefektywnym rozwiązaniem dla sektora nowych materiałów kompozytowych o korzystnych właściwościach przetwórczych i użytkowych.
5. Uzasadnione jest jednoczesne wykorzystanie mączki drzewnej i haloizytu jako napełniaczy kompozytów na osnowie PVC i PVC–HDPE 90:10, o korzystnych właściwościach przetwórczych i użytkowych, w szczególności termicznych i mechanicznych.
6. Wykorzystanie mieszanin PVC–HDPE z napełniaczami pochodzenia naturalnego do produkcji nowych materiałów jest rozwiązaniem przyjaznym dla środowiska, które

może znaleźć zastosowanie w przemyśle recyklingowym. Wskazane jest jednak kontynuowanie badań nad funkcjonalizacją HNT w celu uzyskania kompozytów polimerowych o lepszej dystrybucji nanorurek haloizytowych, zwłaszcza w matrycy HDPE i PVC–HDPE 10:90.

7. Kompozyty na osnowie PVC i PVC–HDPE 90:10 z ich udziałem stanowią propozycję nowych materiałów inżynierskich przeznaczonych do produkcji elementów, które muszą spełniać wymagania określone dla danej grupy zastosowań np. w budownictwie, gdzie pożądane jest zachowanie sztywności w podwyższonych temperaturach.
8. Pozytywny wpływ modyfikacji haloizytu zaproponowaną w niniejszej rozprawie metodą silanizacji z zastosowaniem HMDS na właściwości strukturalne kompozytów z osnową HDPE otwiera perspektywę dalszych badań nad tymi materiałami. Rozważając możliwość ich zastosowania w przemyśle opakowaniowym celowa jest ocena właściwości mechanicznych, barierowych i biologicznych.

Przedstawione w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej wyniki mogą stanowić materiał źródłowy do dalszych badań nad modyfikacją haloizytu jako napełniacza PVC i HDPE, stosowanego także w obecności napełniaczy roślinnych. Istotnym poznawczo aspektem takich badań będzie modyfikacja haloizytu innymi metodami fizycznymi lub z zastosowaniem innego związku chemicznego do modyfikacji kowalencyjnej, tak aby wytypować najlepszą metodę zmiany charakteru powierzchni zewnętrznej nanorurek haloizytowych z hydrofilowego na hydrofobowy. Celowa jest kontynuacja badań materiałów kompozytowych zawierających zmodyfikowany napełniacz haloizytowy co przyczyni się do uzupełnienia wiedzy na temat ich palności oraz barierowości. Ponadto, w dalszych pracach badawczych należy podjąć tematykę związaną z oceną możliwości recyklingu materiałowego takich materiałów.

9. LITERATURA

- [1] E. Joussein, *Geology and Mineralogy of Nanosized Tubular Halloysite*, in: *Dev. Clay Sci.*, 1st ed., 2016: pp. 12–48. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00002-9>.
- [2] I. Wilson, J. Keeling, *Global occurrence, geology and characteristics of tubular halloysite deposits*, *Clay Miner.* 51 (2016) 309–324. <https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.3.12>.
- [3] M. Massaro, R. Noto, S. Riela, *Past, Present and Future Perspectives on Halloysite Clay Minerals*, *Molecules*. 25 (2020) 87–93. <https://doi.org/10.3390/molecules25204863>.
- [4] S.W. Bailey, *Halloysite - a critical assessment*, *Sci. Géologiques. Mémoire*. 86 (1990) 89–98.
- [5] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, B. Delvaux, *Halloysite clay minerals — a review*, *Clay Miner.* 40 (2005) 383–426. <https://doi.org/10.1180/0009855054040180>.
- [6] P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, M.E.R. Green, J.M. Hook, S.J. Antill, C.J. Kepert, *Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane*, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 15742–15751. <https://doi.org/10.1021/jp805657t>.
- [7] K.A. Askar, K. Song, *Epoxy-based multifunctional nanocomposites*, in: *Polym. Multifunct. Nanocomposites Their Appl.*, 2019: pp. 111–135. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815067-2.00004-4>.
- [8] E.S. Goda, M.A. Gab-Allah, B.S. Singu, K.R. Yoon, *Halloysite nanotubes based electrochemical sensors: A review*, *Microchem. J.* 147 (2019) 1083–1096. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.011>.
- [9] K. Jeamjumnunja, O. Cheycharoen, N. Phongzithiganna, S. Hannongbua, C. Prasittichai, *Surface-Modified Halloysite Nanotubes as Electrochemical CO₂Sensors*, *ACS Appl. Nano*

- Mater. 4 (2021) 3686–3695. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c00174>.
- [10] D. Rawtani, Y.K. Agrawal, Multifarious applications of halloysite nanotubes: A review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 30 (2012) 282–295.
- [11] M. Stor, K. Czelej, A. Krasieński, L. Gradoń, Exceptional Sorption of Heavy Metals from Natural Water by Halloysite Particles: A New Prospect of Highly Efficient Water Remediation, *Nanomaterials*. 13 (2023) 1–15. <https://doi.org/10.3390/nano13071162>.
- [12] I. Anastopoulos, A. Mittal, M. Usman, J. Mittal, G. Yu, A. Núñez-Delgado, M. Kornaros, A review on halloysite-based adsorbents to remove pollutants in water and wastewater, *J. Mol. Liq.* 269 (2018) 855–868. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.104>.
- [13] A. Machnicka, E. Nowicka, Zastosowanie haloizytu w celu zmniejszenia stężenia zanieczyszczeń w ściekach komunalnych, *Inżynieria Ekol.* 50 (2016) 217–222. <https://doi.org/10.12912/23920629/66853>.
- [14] G. Zeng, Z. Ye, Y. He, X. Yang, J. Ma, H. Shi, Z. Feng, Application of dopamine-modified halloysite nanotubes/PVDF blend membranes for direct dyes removal from wastewater, *Chem. Eng. J.* 323 (2017) 572–583. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.131>.
- [15] K.A. Zahidah, S. Kakooei, M.C. Ismail, P. Bothi Raja, Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application: A review, *Prog. Org. Coatings*. 111 (2017) 175–185. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.05.018>.
- [16] A. Khan, A. Hassanein, S. Habib, M. Nawaz, R.A. Shakoor, R. Kahraman, Hybrid Halloysite Nanotubes as Smart Carriers for Corrosion Protection, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 37571–37584. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c00174>.
- [17] E.S. Goda, K.R. Yoon, S.H. El-sayed, S.E. Hong, Halloysite nanotubes as smart flame retardant and economic reinforcing materials: A review, *Thermochim. Acta*. 669 (2018) 173–184. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.09.017>.
- [18] J.R. Beryl, J.R. Xavier, Halloysite for clay–polymer nanocomposites: effects of nanofillers on the anti-corrosion, mechanical, microstructure, and flame-retardant properties—a review, *J. Mater. Sci.* 58 (2023) 10943–10974. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08710-1>.
- [19] T.J. Rong, J. Xiao, The catalytic cracking activity of the kaolin-group minerals, *Mater. Lett.* 57 (2002) 297–301. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00781-4](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00781-4).
- [20] A. Hasanova, A. Alizade, R. Ahmadova, G. Mukhtarova, V. Abbasov, Hydrocracking process of fuel oil using halloysite modified by different methods, *Appl. Petrochemical Res.* 9 (2019) 199–209. <https://doi.org/10.1007/s13203-019-00234-7>.
- [21] G. Cavallaro, S. Milioto, G. Lazzara, Halloysite Nanotubes: Interfacial Properties and Applications in Cultural Heritage, *Langmuir*. 36 (2020) 3677–3689. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00573>.
- [22] G. Infurna, G. Cavallaro, G. Lazzara, S. Milioto, N.T. Dintcheva, Bionanocomposite films containing halloysite nanotubes and natural antioxidants with enhanced performance and durability as promising materials for cultural heritage protection, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.3390/polym12091973>.
- [23] V. Vergaro, E. Abdullayev, Y.M. Lvov, A. Zeitoun, R. Cingolani, R. Rinaldi, S. Leporatti, Cytocompatibility and uptake of halloysite clay nanotubes, *Biomacromolecules*. 11 (2010) 820–826. <https://doi.org/10.1021/bm9014446>.
- [24] N. Danyliuk, J. Tomaszewska, T. Tatarchuk, Halloysite nanotubes and halloysite-based composites for environmental and biomedical applications, *J. Mol. Liq.* 309 (2020) 113077. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113077>.

- [25] P. Pasbakhsh, R. De Silva, V. Vahedi, G.J. Churchman, Halloysite nanotubes: prospects and challenges of their use as additives and carriers – A focused review, *Clay Miner.* 51 (2016) 479–487. <https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.3.15>.
- [26] G. Biddecki, G. Spinelli, P. Colomba, F. Di Blasi, Nanomaterials: A Review about Halloysite Nanotubes, Properties, and Application in the Biological Field, *Int. J. Mol. Sci.* 23 (2022) 11518. <https://doi.org/10.3390/ijms231911518>.
- [27] A. Karewicz, A. Machowska, M. Kasprzyk, G. Ledwójcik, Application of halloysite nanotubes in cancer therapy—A review, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 2943. <https://doi.org/10.3390/ma14112943>.
- [28] C. Tan, J. Zheng, Y. Feng, M. Liu, Cell Membrane-Coated Halloysite Nanotubes for Target-Specific Nanocarrier for Cancer Phototherapy, *Molecules*. 26 (2021) 4483. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/molecules26154483>.
- [29] D.G. Shchukin, G.B. Sukhorukov, R.R. Price, Y.M. Lvov, Halloysite nanotubes as biomimetic nanoreactors, *Small*. 1 (2005) 510–513. <https://doi.org/10.1002/sml.200400120>.
- [30] A. Kumar, S.S. Han, Enhanced mechanical, biomineralization, and cellular response of nanocomposite hydrogels by bioactive glass and halloysite nanotubes for bone tissue regeneration, *Mater. Sci. Eng. C*. 128 (2021) 112236. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112236>.
- [31] M. Liu, Z. Jia, D. Jia, C. Zhoua, Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1498–1525. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004>.
- [32] M. Du, B. Guo, D. Jia, Newly emerging applications of halloysite nanotubes: A review, *Polym. Int.* 59 (2010) 574–582. <https://doi.org/10.1002/pi.2754>.
- [33] V. Khunova, J. Kristóf, I. Kelnar, J. Dybal, The effect of halloysite modification combined with in situ matrix modifications on the structure and properties of polypropylene/halloysite nanocomposites, *Express Polym. Lett.* 7 (2013) 471–479. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.43>.
- [34] M. Du, B. Guo, X. Cai, Z. Jia, M. Liu, D. Jia, Morphology and properties of halloysite nanotubes reinforced polypropylene nanocomposites, *E-Polymers*. 8 (2008) 1–14. <https://doi.org/10.1515/epoly.2008.8.1.1490>.
- [35] N. Ning, Q. Yin, F. Luo, Q. Zhang, R. Du, Q. Fu, Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 7374–7384. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.10.005>.
- [36] D.M. Cecílio, M.L. Cerrada, E. Pérez, A. Fernandes, J.P. Lourenço, T.F.L. McKenna, M.R. Ribeiro, A novel approach for preparation of nanocomposites with an excellent rigidity/deformability balance based on reinforced HDPE with halloysite, *Eur. Polym. J.* 184 (2023) 111765. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111765>.
- [37] V.P. Singh, K.K. Vimal, G.S. Kapur, S. Sharma, V. Choudhary, High-density polyethylene/halloysite nanocomposites: morphology and rheological behaviour under extensional and shear flow, *J. Polym. Res.* 23 (2016) 1–17. <https://doi.org/10.1007/s10965-016-0937-1>.
- [38] A. Boonsiriwit, Y. Xiao, J. Joung, M. Kim, S. Singh, Y.S. Lee, Alkaline halloysite nanotubes/low density polyethylene nanocomposite films with increased ethylene absorption capacity: Applications in cherry tomato packaging, *Food Packag. Shelf Life*. 25 (2020) 100533. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100533>.
- [39] Y. Luo, A. Humayun, D.K. Mills, Surface Modification of 3D Printed PLA / Halloysite

- Composite Scaffolds with Antibacterial and Osteogenic Capabilities, *Appl. Sci.* 10 (2020) 3971. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/app10113971>.
- [40] E. Bagheri, P. Mosaddegh, T. Behzad, Mechanical, thermal, and structural properties of uniaxially drawn polylactic acid/halloysite nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 49134. <https://doi.org/10.1002/app.49134>.
- [41] N.P. Risyon, S.H. Othman, R.K. Basha, R.A. Talib, Characterization of polylactic acid/halloysite nanotubes bionanocomposite films for food packaging, *Food Packag. Shelf Life.* 23 (2020) 100450. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100450>.
- [42] F. Garcia-Escobar, J. Bonilla-Rios, A.B. Espinoza-Martinez, P. Cerda-Hurtado, Halloysite silanization in polyethylene terephthalate composites for bottling and packaging applications, *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 16376–16386. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06337-8>.
- [43] Y. Feng, X. Luo, F. Wu, H. Liu, E. Liang, R.R. He, M. Liu, Systematic studies on blood coagulation mechanisms of halloysite nanotubes-coated PET dressing as superior topical hemostatic agent, *Chem. Eng. J.* 428 (2022) 132049. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132049>.
- [44] D. Marset, C. Dolza, E. Fages, E. Gongga, O. Gutiérrez, J. Gomez-Caturla, J. Ivorra-Martinez, L. Sanchez-Nacher, L. Quiles-Carrillo, The effect of halloysite nanotubes on the fire retardancy properties of partially biobased polyamide 610, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 3050. <https://doi.org/10.3390/polym12123050>.
- [45] H.A.K. Toprakci, A. Turgut, O. Toprakci, Nailed-bat like halloysite nanotube filled polyamide 6,6 nanofibers by electrospinning, *Polym. Technol. Mater.* 60 (2021) 520–533. <https://doi.org/10.1080/25740881.2020.1819313>.
- [46] V. Sabatini, T. Taroni, R. Rampazzo, M. Bompieri, D. Maggioni, D. Meroni, M.A. Ortenzi, S. Ardizzone, PA6 and Halloysite Nanotubes Composites with Improved Hydrothermal Ageing Resistance : Role of Filler Physicochemical Properties, Functionalization and Dispersion Technique, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 211. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/polym12010211>.
- [47] M. Zhao, P. Liu, Halloysite nanotubes/polystyrene (HNTs/PS) nanocomposites via in situ bulk polymerization, *J. Therm. Anal. Calorim.* 94 (2008) 103–107. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8677-4>.
- [48] Y. Lin, K.M. Ng, C.M. Chan, G. Sun, J. Wu, High-impact polystyrene/halloysite nanocomposites prepared by emulsion polymerization using sodium dodecyl sulfate as surfactant, *J. Colloid Interface Sci.* 358 (2011) 423–429. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.03.009>.
- [49] M.Y. Ong, W.S. Chow, Kinetics of crystallization for polypropylene/polyethylene/halloysite nanotube nanocomposites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 33 (2020) 451–463. <https://doi.org/10.1177/0892705718807953>.
- [50] I.M. Inuwa, N. Che Abdul Razak, R. Arjmandi, A. Hassan, Effects of halloysite nanotubes on the mechanical, thermal, and flammability properties of PP-g-MAH compatibilized polyethylene terephthalate/polypropylene nanocomposites, *Polym. Compos.* 39 (2018) E1554–E1564. <https://doi.org/10.1002/pc.24470>.
- [51] P. Kubade, P. Tambe, Influence of halloysite nanotubes (HNTs) on morphology, crystallization, mechanical and thermal behaviour of PP/ABS blends and its composites in presence and absence of dual compatibilizer, *Compos. Interfaces.* 23 (2016) 433–451. <https://doi.org/10.1080/09276440.2016.1144392>.
- [52] P. Kubade, P. Tambe, Influence of surface modification of halloysite nanotubes and its localization in PP phase on mechanical and thermal properties of PP/ABS blends, *Compos. Interfaces.* 24 (2017) 469–487. <https://doi.org/10.1080/09276440.2016.1235442>.

- [53] P.R. Kubade, R. Senanayake, Studies on Thermo-Mechanical Properties of Polyethyleneimine (PEI) Modified HNTs Filled ABS/PVC Composites, *Mater. Today Proc.* 59 (2022) 852–857. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.212>.
- [54] M. Sahnoune, A. Taguet, B. Otazaghine, M. Kaci, J.M. Lopez-Cuesta, Inner surface modification of halloysite nanotubes and its influence on morphology and thermal properties of polystyrene / polyamide-11 blends, *Polym. Int.* 66 (2020) 300–312. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pi.5266>.
- [55] J. Tomaszewska, M. Wieczorek, K. Skórczewska, I. Klapiszewska, K. Lewandowski, Ł. Klapiszewski, Preparation, Characterization and Tailoring Properties of Poly(Vinyl Chloride) Composites with the Addition of Functional Halloysite–Lignin Hybrid Materials, *Materials (Basel)*. 15 (2022) 8102. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/ma15228102>.
- [56] S. Nikafshar, J. McCracken, K. Dunne, M. Nejad, Improving UV-Stability of epoxy coating using encapsulated halloysite nanotubes with organic UV-Stabilizers and lignin, *Prog. Org. Coatings*. 151 (2021) 105843. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105843>.
- [57] M. Pourmohammadi-Mahunaki, V. Haddadi-Asl, H. Roghani-Mamaqani, M. Koosha, M. Yazdi, Preparation of polyurethane composites reinforced with halloysite and carbon nanotubes, *Polym. Compos.* 42 (2021) 450–461. <https://doi.org/10.1002/pc.25838>.
- [58] L. Jiang, C. Zhang, M. Liu, Z. Yang, W.W. Tjiu, T. Liu, Simultaneous reinforcement and toughening of polyurethane composites with carbon nanotube/halloysite nanotube hybrids, *Compos. Sci. Technol.* 91 (2014) 98–103. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.11.025>.
- [59] X. Wu, J. Zhao, X. Rao, D.D.L. Chung, Carbon fiber epoxy-matrix composites with hydrothermal-carbon-coated halloysite nanotube filler exhibiting enhanced strength and thermal conductivity, *Polym. Compos.* 41 (2020) 2687–2703. <https://doi.org/10.1002/pc.25567>.
- [60] Y. Ye, H. Chen, J. Wu, C.M. Chan, Interlaminar properties of carbon fiber composites with halloysite nanotube-toughened epoxy matrix, *Compos. Sci. Technol.* 71 (2011) 717–723. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.01.018>.
- [61] H. Ulus, H.B. Kaybal, V. Eskizeybek, A. Avci, Halloysite nanotube reinforcement endows ameliorated fracture resistance of seawater aged basalt/epoxy composites, *J. Compos. Mater.* 54 (2020) 2761–2779. <https://doi.org/10.1177/0021998320902821>.
- [62] H. Ulus, H.B. Kaybal, V. Eskizeybek, A. Avci, Enhanced Salty Water Durability of Halloysite Nanotube Reinforced Epoxy/Basalt Fiber Hybrid Composites, *Fibers Polym.* 20 (2019) 2184–2199. <https://doi.org/10.1007/s12221-019-9316-y>.
- [63] H. Ismail, S.Z. Salleh, Z. Ahmad, The effect of partial replacement of carbon black (CB) with halloysite nanotubes (HNTs) on the properties of CB/HNT-filled natural rubber nanocomposites, *J. Elastomers Plast.* 45 (2013) 445–455. <https://doi.org/10.1177/0095244312457799>.
- [64] A. Jenifer, N. Rasana, K. Jayanarayanan, Synergistic effect of the inclusion of glass fibers and halloysite nanotubes on the static and dynamic mechanical, thermal and flame retardant properties of polypropylene, *Mater. Res. Express.* 5 (2018) 065308. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aac67d>.
- [65] R. Ramamoorthi, P.S. Sampath, Experimental investigations of influence of halloysite nanotube on mechanical and chemical resistance properties of glass fiber reinforced epoxy nano composites, *J. Sci. Ind. Res. (India)*. 74 (2015) 685–689.
- [66] H. Aloui, K. Khwaldia, M. Hamdi, E. Fortunati, J.M. Kenny, G.G. Buonocore, M. Lavorgna, Synergistic Effect of Halloysite and Cellulose Nanocrystals on the Functional Properties of PVA Based Nanocomposites, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 794–800. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00806>.

- [67] H. Alamri, I.M. Low, Microstructural, Mechanical, and Thermal Characteristics of Recycled Cellulose Fiber-Halloysite-Epoxy Hybrid Nanocomposites, *Polym. Compos.* 33 (2012) 589–600. <https://doi.org/10.1002/pc.22163>.
- [68] C. Cheng, W. Song, Q. Zhao, H. Zhang, Halloysite nanotubes in polymer science: Purification, characterization, modification and applications, *Nanotechnol. Rev.* 9 (2020) 323–344. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0024>.
- [69] E. Jasinski, V. Bounor-Legaré, A. Taguet, E. Beyou, Influence of halloysite nanotubes onto the fire properties of polymer based composites: A review, *Polym. Degrad. Stab.* 183 (2021) 109407. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2020.109407>.
- [70] Z. Duan, Q. Zhao, S. Wang, Q. Huang, Z. Yuan, Y. Zhang, Y. Jiang, H. Tai, Halloysite nanotubes: Natural, environmental-friendly and low-cost nanomaterials for high-performance humidity sensor, *Sensors Actuators B Chem.* 317 (2020) 128204. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128204>.
- [71] D. Tan, P. Yuan, D. Liu, P. Du, Surface Modifications of Halloysite, in: *Dev. Clay Sci.*, 2016: pp. 167–201. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00008-X>.
- [72] S. Moghari, S.H. Jafari, M.K. Yazdi, M. Jouyandeh, A. Hejna, P. Zarrintaj, M.R. Saeb, In-out surface modification of halloysite nanotubes (HNTs) for excellent cure of epoxy: Chemistry and kinetics modeling, *Nanomaterials.* 11 (2021) 3078. <https://doi.org/10.3390/nano11113078>.
- [73] M. Tharmavaram, G. Pandey, D. Rawtani, Surface modified halloysite nanotubes: A flexible interface for biological, environmental and catalytic applications, *Adv. Colloid Interface Sci.* 261 (2018) 82–101. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.09.001>.
- [74] H. Zhang, Selective modification of inner surface of halloysite nanotubes: A review, *Nanotechnol. Rev.* 6 (2017) 573–581. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2017-0163>.
- [75] M. Massaro, G. Lazzara, S. Milioto, R. Noto, S. RIELA, Covalently modified halloysite clay nanotubes: synthesis, properties, biological and medical applications, *J. Mater. Chem. B.* 5 (2017) 2867–2882. <https://doi.org/10.1039/c7tb00316a>.
- [76] H. Zhang, T. Ren, Y. Ji, L. Han, Y. Wu, H. Song, L. Bai, X. Ba, Selective Modification of Halloysite Nanotubes with 1-Pyrenylboronic Acid: A Novel Fluorescence Probe with Highly Selective and Sensitive Response to Hyperoxide, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 23805–23811. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08600>.
- [77] F. Liu, L. Bai, H. Zhang, H. Song, L. Hu, Y. Wu, X. Ba, Smart H₂O₂-Responsive Drug Delivery System Made by Halloysite Nanotubes and Carbohydrate Polymers, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 31626–31633. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10867>.
- [78] X.T. Cao, A.M. Showkat, D.W. Kim, Y.T. Jeong, J.S. Kim, K.T. Lim, Preparation of β -cyclodextrin multi-decorated halloysite nanotubes as a catalyst and nanoadsorbent for dye removal, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 8617–8621. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.11482>.
- [79] M.T. Albdiry, B.F. Yousif, Role of silanized halloysite nanotubes on structural, mechanical properties and fracture toughness of thermoset nanocomposites, *Mater. Des.* 57 (2014) 279–288. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.017>.
- [80] V. Vahedi, P. Pasbakhsh, S.P. Chai, Surface modification of halloysite nanotubes: Role of external hydroxyl groups, in: *Nat. Miner. Nanotub. Prop. Appl.*, 2015: pp. 341–360. <https://doi.org/10.1201/b18107-26>.
- [81] P. Sun, G. Liu, D. Lv, X. Dong, J. Wu, D. Wang, Effective activation of halloysite nanotubes by piranha solution for amine modification via silane coupling chemistry, *RSC Adv.* 5 (2015) 52916–52925. <https://doi.org/10.1039/c5ra04444h>.

- [82] W.O. Yah, A. Takahara, Y.M. Lvov, Selective modification of halloysite lumen with octadecylphosphonic acid: New inorganic tubular micelle, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 1853–1859. <https://doi.org/10.1021/ja210258y>.
- [83] A. Kruglikov, A. Vasilchenko, A. Kasprzhitskii, G. Lazorenko, Atomic-level understanding of interface interactions in a halloysite nanotubes-PLA nanocomposite, *RSC Adv.* 9 (2019) 39505–39514. <https://doi.org/10.1039/c9ra08772a>.
- [84] J. Kim, J. Ryu, J. Shin, H. Lee, I.S. Kim, D. Sohn, Interactions between halloysite nanotubes and poly(Styrene sulfonate) in solution, *Bull. Korean Chem. Soc.* 38 (2017) 107–111. <https://doi.org/10.1002/bkcs.11056>.
- [85] D.L. Francisco, L.B. Paiva, W. Aldeia, A.B. Lugão, E.A.B. Moura, Noncovalently Functionalized Halloysite Nanotubes for Use in Reinforced Polymer Composites, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 11510–11516. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02600>.
- [86] A. Zhang, Y. Zhang, Z. Zhu, Thermal properties of Halloysite nanotubes (HNTs) intercalation complexes-A review, *E3S Web Conf.* 131 (2019) 01055. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201913101055>.
- [87] K.P. Nicolini, C.R.B. Fukamachi, F. Wypych, A.S. Mangrich, Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: Thermal behavior and structural aspects, *J. Colloid Interface Sci.* 338 (2009) 474–479. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.058>.
- [88] Y. Zhang, Y. Li, Y. Zhang, Preparation and intercalation structure model of halloysite-stearic acid intercalation compound, *Appl. Clay Sci.* 187 (2020) 105451. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105451>.
- [89] X. Zeng, Q. Wang, H. Wang, Y. Yang, Catalytically active silver nanoparticles loaded in the lumen of halloysite nanotubes via electrostatic interactions, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 8391–8400. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1073-y>.
- [90] X. Li, Q. Yang, J. Ouyang, H. Yang, S. Chang, Chitosan modified halloysite nanotubes as emerging porous microspheres for drug carrier, *Appl. Clay Sci.* 126 (2016) 306–312. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.035>.
- [91] L. Lisuzzo, G. Cavallaro, F. Parisi, S. Milioto, G. Lazzara, Colloidal stability of halloysite clay nanotubes, *Ceram. Int.* 45 (2019) 2858–2865. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.289>.
- [92] Q. Wang, J. Zhang, A. Wang, Alkali activation of halloysite for adsorption and release of ofloxacin, *Appl. Surf. Sci.* 287 (2013) 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.057>.
- [93] B. Zhang, H. Guo, P. Yuan, Y. Li, Q. Wang, L. Deng, D. Liu, Geopolymerization of halloysite via alkali-activation: Dependence of microstructures on precalcination, *Appl. Clay Sci.* 185 (2020) 105375. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105375>.
- [94] M.T. Aytakin, H.L. Hoşgün, Characterization studies of heat-treated halloysite nanotubes, *Chem. Pap.* 74 (2020) 4547–4557. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01263-6>.
- [95] P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya, W. Yan, M. Fan, D. Liu, H. He, Changes in structure, morphology, porosity, and surface activity of mesoporous halloysite nanotubes under heating, *Clays Clay Miner.* 60 (2012) 561–573. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2012.0600602>.
- [96] J. Ouyang, Z. Zhou, Y. Zhang, H. Yang, High morphological stability and structural transition of halloysite (Hunan, China) in heat treatment, *Appl. Clay Sci.* 101 (2014) 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.08.010>.
- [97] Y. Yang, Y. Chen, F. Leng, L. Huang, Z. Wang, W. Tian, Recent advances on surface modification of halloysite nanotubes for multifunctional applications, *Appl. Sci.* 7 (2017) 1215. <https://doi.org/10.3390/app7121215>.

- [98] M.J. Saif, H.M. Asif, M. Naveed, Properties and modification methods of halloysite nanotubes: A state-of-the-art review, *J. Chil. Chem. Soc.* 63 (2018) 4109–4125. <https://doi.org/10.4067/s0717-97072018000304109>.
- [99] *Plastics - the fast facts 2023*, *Plast. Eur.* (2023).
- [100] D. Braun, Poly(vinyl chloride) on the Way from the 19th Century to the 21st Century, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 42 (2004) 578–586. <https://doi.org/10.1002/pola.10906>.
- [101] B.W. Brooks, Suspension polymerization processes, *Chem. Eng. Technol.* 33 (2010) 1737–1744. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000210>.
- [102] S. Zajchowski, K. Piszczek, J. Tomaszewska, Żelowanie nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu) w procesie przetwórstwa, *Polimery.* 46 (2001) 232–243.
- [103] R. Darvishi, M.N. Esfahany, R. Bagheri, S-PVC Grain Morphology: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 10953–10963. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02478>.
- [104] J.A. Davidson, D.E. Witenhafer, Particle Structure of Suspension Poly(Vinyl Chloride) and Its Origin in the Polymerization Process, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 18 (1980) 51–69.
- [105] J. Tomaszewska, T. Sterzyński, K. Piszczek, Rigid poly(vinyl chloride) (PVC) gelation in the brabender measuring mixer. I. Equilibrium state between sliding, breaking, and gelation of PVC, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 966–971. <https://doi.org/10.1002/app.20519>.
- [106] K. Piszczek, J. Tomaszewska, T. Sterzyński, The influence of temperature of poly (vinyl chloride) melt on the equilibrium state of gelation process, *Polimery.* 55 (2010) 106–110.
- [107] D. Braun, PVC-Origin, Growth, and Future, *J. Vinyl Addit. Technol.* 7 (2001) 168–176. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/vnl.10288>.
- [108] H. Jiang, D.P. Kamdem, Development of poly(vinyl chloride)/wood composites. A literature review, *J. Vinyl Addit. Technol.* 10 (2004) 59–69. <https://doi.org/10.1002/vnl.20009>.
- [109] G. Akovali, Plastic materials: polyvinyl chloride (PVC), in: *Toxic. Build. Mater.*, 2012: pp. 23–25.
- [110] W. Ondiek, M. Kondo, M. Adachi, A. Macadre, K. Goda, Effect of Surface Coating and Plasma Treatment on Mechanical Properties of Wood Plastic Composites, *J. Compos. Sci.* 7 (2023) 296. <https://doi.org/10.3390/jcs7070296>.
- [111] A.H. Elsheikh, H. Panchal, S. Shanmugan, T. Muthuramalingam, A.M. El-Kassas, B. Ramesh, Recent progresses in wood-plastic composites: Pre-processing treatments, manufacturing techniques, recyclability and eco-friendly assessment, *Clean. Eng. Technol.* 8 (2022) 100450. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100450>.
- [112] K. Lewandowski, K. Skórczewska, A Brief Review of Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Recycling, *Polymers (Basel)*. 14 (2022) 3035. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/polym14153035>.
- [113] J.P. Zhang, C.C. Zhang, F.S. Zhang, A novel process for waste polyvinyl chloride recycling: Plant growth substrate development, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105475. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105475>.
- [114] H. Yazdani, B.E. Smith, K. Hatami, Multi-walled carbon nanotube-filled polyvinyl chloride composites: Influence of processing method on dispersion quality, electrical conductivity and mechanical properties, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 82 (2016) 65–77. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.12.005>.
- [115] S.P. Deshmukh, A.C. Rao, V.R. Gaval, P.A. Mahanwar, Mica-filled PVC composites: Effect of particle size, filler concentration, and surface treatment of the filler, on mechanical and electrical properties of the composites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 24 (2011) 583–599.

<https://doi.org/10.1177/0892705710393114>.

- [116] H. Yazdani, K. Hatami, E. Khosravi, K. Harper, B.P. Grady, Strain-sensitive conductivity of carbon black-filled PVC composites subjected to cyclic loading, *Carbon N. Y.* 79 (2014) 393–405. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.082>.
- [117] P.S. Joshi, D.S. Marathe, Mechanical properties of highly filled PVC/wood-flour composites, *J. Reinf. Plast. Compos.* 29 (2010) 2522–2533. <https://doi.org/10.1177/0731684409353815>.
- [118] J.Z. Liang, Tensile and impact properties of hollow glass bead-filled PVC composites, *Macromol. Mater. Eng.* 287 (2002) 588–591. [https://doi.org/10.1002/1439-2054\(20020901\)287:9<588::AID-MAME588>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1439-2054(20020901)287:9<588::AID-MAME588>3.0.CO;2-6).
- [119] S.P. Thomas, Polyvinyl chloride (PVC)/ Halloysite (HNT) nanocomposites: Thermal stability and structural characterization studies, *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.* 36 (2024) 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2023.06.001>.
- [120] C. Liu, Y. Luo, Z. Jia, S. Li, D. Huang, D. Jia, Particle Configuration and Properties of Poly(vinyl chloride)/Halloysite Nanotubes Nanocomposites via In Situ Suspension Polymerization, *Polym. Compos.* 35 (2014) 856–863. <https://doi.org/10.1002/pc.22729>.
- [121] M. Wieczorek, J. Tomaszewska, T. Bajda, J. Długosz, Effect of Calcinated Halloysite on Structure and Properties of Rigid Poly(Vinyl Chloride) Composites, *Chem. Process Eng.* 43 (2022) 383–404. <https://doi.org/10.24425/cpe.2022.142281>.
- [122] M. Mondragón, Y.S. Roblero-Linares, M.E. Sánchez -Espíndola, B.E. Zendejas-Leal, Rigid Poly (vinyl chloride) / Halloysite Nanocomposites, *NSTI-Nanotech 2009. 2* (2009).
- [123] C. Liu, Y.F. Luo, Z.X. Jia, B.C. Zhong, S.Q. Li, B.C. Guo, D.M. Jia, Thermal Degradation Behaviors of Poly(vinyl chloride)/Halloysite Nanotubes Nanocomposites, *Int. J. Polym. Mater.* 62 (2013) 128–132. <https://doi.org/10.1080/00914037.2011.617328>.
- [124] C. Liu, Y. Luo, Z. Jia, S. Li, B. Guo, D. Jia, Structure and Properties of Poly(vinyl chloride)/Halloysite Nanotubes Nanocomposites, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* 51 (2012) 968–981. <https://doi.org/10.1080/00222348.2011.564106>.
- [125] C. Liu, Y.F. Luo, Z.X. Jia, B.C. Zhong, S.Q. Li, B.C. Guo, D.M. Jia, Enhancement of mechanical properties of poly(vinyl chloride) with Polymethyl methacrylate-grafted halloysite nanotube, *Express Polym. Lett.* 5 (2011) 591–603. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.58>.
- [126] G. Mishra, M. Mukhopadhyay, Enhanced antifouling performance of halloysite nanotubes (HNTs) blended poly(vinyl chloride) (PVC/HNTs) ultrafiltration membranes: For water treatment, *J. Ind. Eng. Chem.* 63 (2018) 366–379. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.02.037>.
- [127] G. Mishra, M. Mukhopadhyay, TiO₂ decorated functionalized halloysite nanotubes (TiO₂@HNTs) and photocatalytic PVC membranes synthesis, characterization and its application in water treatment, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40775-4>.
- [128] G. Mishra, M. Mukhopadhyay, Well dispersed CeO₂@HNTs nanofiller in the poly (vinyl chloride) membrane matrix and enhanced its antifouling properties and rejection performance, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 104734. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104734>.
- [129] G. Mishra, M. Mukhopadhyay, Flux improvement, rejection, surface energy and antibacterial properties of synthesized TiO₂-Mo.HNTs/PVC nanocomposite ultrafiltration membranes, *New J. Chem.* 41 (2017) 15049–15057. <https://doi.org/10.1039/c7nj02774e>.
- [130] M.D. Ghalehno, B. Kord, L. Adlnasab, Effects of Various Types of Modified Nanoclay on The Physical , Mechanical , and Viscoelastic Characteristics of Lignocellulosic Filler-Reinforced

- PVC Composites, *Res. Sq.* (2021) 1–22. <https://doi.org/https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-510353/v1>.
- [131] F. Majid, M. Elghorba, HDPE pipes failure analysis and damage modeling, *Eng. Fail. Anal.* 71 (2017) 157–165. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2016.10.002>.
- [132] G.E. Pickering, Toys, in: *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, 2002. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0471440264.pst374>.
- [133] K.Q. Nguyen, C. Mwiseneza, K. Mohamed, P. Cousin, M. Robert, B. Benmokrane, Long-term testing methods for HDPE pipe - advantages and disadvantages: A review, *Eng. Fract. Mech.* 246 (2021) 107629. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2021.107629>.
- [134] J.L. Frodel, S. Lee, The use of high-density polyethylene implants in facial deformities, *Arch. Otolaryngol. - Head Neck Surg.* 124 (1998) 1219–1223. <https://doi.org/10.1001/archotol.124.11.1219>.
- [135] S. Lee, N. Maronian, S.P. Most, M.E. Whipple, T.M. McCulloch, R.B. Stanley, D.G. Farwell, Porous high-density polyethylene for orbital reconstruction, *Arch. Otolaryngol. - Head Neck Surg.* 131 (2005) 446–450. <https://doi.org/10.1001/archotol.131.5.446>.
- [136] S. Nath, S. Bodhak, B. Basu, HDPE-Al₂O₃-HAp composites for biomedical applications: Processing and characterizations, *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* 88 (2009) 1–11. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31050>.
- [137] Y.Q. Gill, J. Jin, M. Song, Comparative study of carbon-based nanofillers for improving the properties of HDPE for potential applications in food tray packaging, *Polym. Polym. Compos.* 28 (2020) 562–571. <https://doi.org/10.1177/0967391119892091>.
- [138] S. Rimal, R.K. Rowe, Diffusion modelling of OIT depletion from HDPE geomembrane in landfill applications, *Geosynth. Int.* 16 (2009) 183–196. <https://doi.org/10.1680/gein.2009.16.3.183>.
- [139] P.S. Anjana, V. Deepu, S. Uma, P. Mohanan, J. Philip, M.T. Sebastian, Dielectric, thermal, and mechanical properties of CeO₂-filled HDPE composites for microwave substrate applications, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 48 (2010) 998–1008. <https://doi.org/10.1002/polb.21988>.
- [140] S. Dabees, V. Tirth, A. Mohamed, B.M. Kamel, Wear performance and mechanical properties of MWCNT/HDPE nanocomposites for gearing applications, *J. Mater. Res. Technol.* 12 (2021) 2476–2488. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.129>.
- [141] P. Kadlec, R. Polansky, Effect of different type of polyethylene matrix on the properties of PE/HNT composites, 2018 IEEE 2nd Int. Conf. Dielectr. (2018). <https://doi.org/10.1109/ICD.2018.8468344>.
- [142] J. Pelto, V. Heino, M. Karttunen, I. Rytöluoto, H. Ronkainen, Tribological performance of high density polyethylene (HDPE) composites with low nanofiller loading, *Wear.* 460–461 (2020) 203451. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203451>.
- [143] G. Höfler, R.J.T. Lin, K. Jayaraman, Rotational moulding and mechanical characterisation of halloysite reinforced polyethylenes, *J. Polym. Res.* 25 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1525-3>.
- [144] L.A. Fillot, P. Hajji, C. Gauthier, K. Masenelli-Varlot, U-PVC gelation level assessment, Part 1: Comparison of different techniques, *J. Vinyl Addit. Technol.* 12 (2006) 98–107. <https://doi.org/10.1002/vnl.20077>.
- [145] J. Tomaszewska, T. Sterzyński, K. Piszczek, Rigid Poly(vinyl chloride) Gelation in a Brabender Measuring Mixer. III. Transformation in the Torque Maximum, *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007) 3158–3164. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.26754>.

- [146] J. Tomaszewska, T. Sterzyński, S. Zajchowski, Thermal and structural effects of poly(vinyl chloride)/(wood flour) compound gelation in the Brabender mixer, *J. Vinyl Addit. Technol.* 17 (2011) 239–244. <https://doi.org/10.1002/vnl.20286>.
- [147] J. Tomaszewska, T. Sterzyński, K. Piszczek, Rigid Poly(vinyl chloride) (PVC) Gelation in the Brabender Measuring Mixer. II. Description of PVC Gelation in the Torque Inflection Point, *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (2007) 3688–3693. <https://doi.org/10.1002/app.24359>.
- [148] J. Yu, L. Sun, C. Ma, Y. Qiao, H. Yao, Thermal degradation of PVC: A review, *Waste Manag.* 48 (2016) 300–314. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.041>.
- [149] P.P.R. Cruz, L.C. da Silva, R.A. Fiuza-Jr, H. Polli, Thermal dehydrochlorination of pure PVC polymer: Part I—thermal degradation kinetics by thermogravimetric analysis, *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2021) 50598. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.50598>.
- [150] S.A. Al-Bayaty, R.A.H. Al-Uqaily, S. Hameed, Study of Thermal Degradation Kinetics of High Density Polyethylene (HDPE) by Using TGA Technique, *AIP Conf. Proc.* 2290 (2020) 020001. <https://doi.org/10.1063/5.0027503>.

10. STRESZCZENIE

Wpływ modyfikowanego haloizytu na strukturę i właściwości kompozytów na osnowie wybranych wielkotonazowych polimerów termoplastycznych

mgr inż. Martina Wieczorek

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono wyniki badań kompozytów polimerowych na osnowach nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu) (PVC), polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) oraz mieszanin PVC-HDPE, z udziałem modyfikowanego haloizytu (HNT) o różnych formach morfologicznych, wytworzonych metodą ugniatania w plastografometrze Brabendera.

Pierwszą część rozprawy poświęcono analizie literatury dotyczącej struktury, właściwości i zastosowań haloizytu, oraz metod jego modyfikacji. Mineral ten jest przedmiotem szczególnego zainteresowania naukowców i przemysłu z uwagi na właściwości sorpcyjne, zdolność wymiany jonowej i biokompatybilność i jest stosowany m.in. jako katalizator reakcji, nośnik substancji aktywnych oraz napełniacz tworzyw polimerowych. Haloizyt jest napełniaczem zarówno tworzyw utwardzalnych jak i termoplastycznych, w tym wielkotonazowych, do których należą PVC i HDPE. Analiza aktualnego stanu wiedzy na temat takich termoplastycznych materiałów kompozytowych pozwoliła na sformułowanie hipotezy i szczegółowych celów badawczych. Głównym celem badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej była ocena wpływu haloizytu z uwzględnieniem modyfikacji jego struktury, na właściwości strukturalne, przetwórcze, mechaniczne i termiczne kompozytów na osnowie PVC i HDPE, także w obecności napełniaczy pochodzenia roślinnego. Wytwarzanie kompozytów polimerowych z wykorzystaniem napełniaczy naturalnych jest uzasadnione z punktu widzenia gospodarki o obiegu zamkniętym. Istotnym aspektem badań była modyfikacja powierzchni haloizytu metodą kalcynacji i silanizacji, którą prowadzono w celu poprawy oddziaływań na granicy faz polimer-napełniacz.

Wyniki badań plastografometrycznych i mechanicznych wskazują, że modyfikacja powierzchni haloizytu metodą kalcynacji przyczyniła się do skrócenia czasu żelowania i wzrostu sztywności kompozytów na osnowie PVC. Wprowadzenie do osnowy mączki drzewnej w połączeniu z kalcynowanymi nanorurkami haloizytowymi lub napełniaczy hybrydowych nanorurki-lignina prowadzi do wzrostu sztywności i stabilności termicznej kompozytów. Zastosowanie napełniaczy, niezależnie od ich rodzaju, skutkowało wzrostem temperatury mięknięcia Vicata i temperatury ugięcia pod obciążeniem. Modyfikacja chemiczna nanorurek haloizytu z wykorzystaniem heksametylodisilazanu (HMDS) spowodowała poprawę rozproszenia nanorurek haloizytowych w osnowie HDPE. W ostatniej części rozprawy doktorskiej sformułowano wnioski końcowe będące potwierdzeniem hipotezy badawczej, w której założono, że *”Struktura oraz właściwości mechaniczne i termiczne kompozytów poli(chlorku winylu) i polietylenu wysokiej gęstości z haloizytem są w sposób istotny zależne od metody modyfikacji napełniacza, jego zawartości w osnowie polimerowej oraz obecności napełniaczy pochodzenia roślinnego”*.

Słowa kluczowe: haloizyt, kompozyty poli(chlorku winylu), kompozyty polietylenu wysokiej gęstości

11. ABSTRACT

Effect of modified halloysite on the structure and properties of selected commodity thermoplastic matrix composites

MSc Martina Wiczorek

This doctoral thesis presents the results of the research on polymer composites based on unplasticised poly(vinyl chloride) (PVC), high-density polyethylene (HDPE) and PVC–HDPE blends matrices with modified halloysite (HNT) in different morphological forms, prepared by kneading in a Brabender plastographometer.

The first part of the thesis focuses on an analysis of the literature concerning the structure, properties and applications of halloysite, as well as methods for its modification. This mineral is of particular interest to scientists and industry due to its sorption properties, ion-exchange capacity and biocompatibility, as well as its use, among others, as a reaction catalyst, carrier of active substances as well as filler for polymer composites. Halloysite is a filler for both thermoset and thermoplastic polymers, including large-volume plastics, such as PVC and HDPE. The analysis of the current state of knowledge concerning such thermoplastic composite materials allowed the formulation of the hypothesis and specific research objectives. The main objective of the research in this dissertation was to evaluate the influence of halloysite, including modifications of its structure, on the structural, processing, mechanical and thermal properties of PVC and HDPE based composites, also in the presence of plant-origin fillers. The production of polymer composites using natural fillers is justified from the point of view of a circular economy. An important aspect of the research was the surface modification of halloysite by calcination and silanization methods, which was carried out to improve the interaction at the polymer-filler interface.

The results of plastographometric and mechanical tests indicate that the modification of the halloysite surface by calcination contributed to a reduction in gelation time and an enhancement in stiffness of PVC composites. The introduction of wood flour combined with calcined halloysite nanotubes or halloysite-lignin hybrid fillers into the PVC matrix leads to an increase in the stiffness and thermal stability of the composites. The use of fillers, regardless of their type, resulted in an increase in the Vicat softening temperature and the heat deflection temperature. Chemical modification of halloysite nanotubes using hexamethyldisilazane (HMDS) resulted in improved dispersion of halloysite nanotubes on the HDPE matrix. In the last part of the thesis the final conclusions are formulated, confirming the research hypothesis, *‘The structure as well as the mechanical and thermal properties of poly(vinyl chloride) and high-density polyethylene composites with halloysite are significantly dependent on the filler modification method, its content in the polymer matrix, and the presence of plant fillers’*.

Keywords: halloysite, poly(vinyl chloride) composites, high density polyethylene composites

12. DOROBEK NAUKOWY AUTORA ROZPRAWY

12.1 PUBLIKACJE NAUKOWE

1. **Martina Wieczorek**, Jolanta Tomaszewska, Tomasz Bajda, Jacek Długosz, *Effect of Calcinated Halloysite on Structure and Properties of Rigid Poly(Vinyl Chloride) Composites*, Chemical and Process Engineering 43, 3, (2022), 383-404, DOI: 10.24425/cpe.2022.142281, pkt. MNiSW 100, IF 0,6.
2. Jolanta Tomaszewska, **Martina Wieczorek**, Katarzyna Skórczewska, Izabela Kłapiszewska, Krzysztof Lewandowski, Łukasz Kłapiszewski, *Preparation, Characterization and Tailoring Properties of Poly(Vinyl Chloride) Composites with the Addition of Functional Halloysite–Lignin Hybrid Materials*, Materials 15, 22, (2022), 8102, DOI: 10.3390/ma15228102 pkt. MNiSW 140, IF 3,4.
3. **Martina Wieczorek**, Tetiana Tatarchuk, Katarzyna Skórczewska, Joanna Szulc, Jolanta Tomaszewska, *The Effect of Silanized Halloysite Nanotubes on the Structure of Polyethylene–Based Composite*, Materials 17, 13, (2024), 3260, DOI: 10.3390/ma17133260, pkt. MNiSW 140, IF 3,1.
4. **Martina Wieczorek**, Jolanta Tomaszewska, *Poly(Vinyl Chloride) Composites Reinforced with Wood Flour and Calcinated Halloysite* Wood Material Science and Engineering, (2024), 1-16, DOI: 10.1080/17480272.2024.2380862, pkt. MNiSW 100, IF 2,2.
5. **Martina Wieczorek**, Jolanta Tomaszewska, Izabela Kłapiszewska, *Influence of Halloysite Nanotubes on Processing, Structural and Thermal Properties of Poly(Vinyl Chloride)/High-density Polyethylene Composites with Wood Flour*, Wood Material Science and Engineering, (2024), 1-8, DOI: 10.1080/17480272.2024.2423372, pkt. MNiSW 100, IF 2,2.

12.2 ROZDZIAŁ W MONOGRAFII NAUKOWEJ

1. Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska, Jacek Mirowski, Izabela Kłapiszewska, *Wpływ kalcynowanych nanorurek haloizytowych na strukturę i właściwości kompozytów PVC/HDPE z mączką drzewną*, monografia pokonferencyjna (XLV Studencka Konferencja Naukowa-potencjał innowacyjny w inżynierii materiałowej i zarządzaniu produkcją) (2024), Częstochowa, pkt. MNiSW 20. Przyjęta do druku po pozytywnych recenzjach.

12.3 AKTYWNE UCZESTNICTWO W KONFERENCJACH NAUKOWYCH

1. XI International Scientific–Technical Conference Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry, Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska, *Mechanical and thermal properties of PVC/wood flour/halloysite composites*, Lwów, 2022, poster.
2. XII International Scientific–Technical Conference Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry, Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska, Jacek Mirowski, Sławomir Wilczewski, *Modification of wood composites based on PVC/HDPE blends with halloysite nanotubes*. Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska, Jacek Mirowski, Izabela Kłapiszewska, *Structure and thermal properties of PVC/HDPE blends with wood flour and halloysite nanotubes*, Lwów, 2024, postery.
3. XLV Studencka Konferencja Naukowa - potencjał innowacyjny w inżynierii materiałowej i zarządzaniu produkcją, Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska, Jacek Mirowski, Izabela Kłapiszewska, *Wpływ kalcynowanych nanorurek haloizytowych na strukturę i właściwości kompozytów PVC/HDPE z mączką drzewną*, Częstochowa, 2024, komunikat ustny.

12.4 NAGRODY

1. Uzyskanie funduszy w konkursie “Działania Naukowe Młodych” organizowanym przez Politechnikę Bydgoską na publikację naukową, numer grantu: RNCB.503.12.2024.

13. ZAŁĄCZNIKI

13.1 KOPIE ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH STANOWIACYCH CYKL PUBLIKACJI

Publikacja [P1]

Effect of Calcinated Halloysite on Structure and Properties of Rigid Poly(Vinyl Chloride)
Composites

EFFECT OF CALCINATED HALLOYSITE ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF RIGID POLY(VINYL CHLORIDE) COMPOSITES

Martina Wieczorek¹, Jolanta Tomaszewska^{1*}, Tomasz Bajda²,
Jacek Długosz³

¹Bydgoszcz University of Science and Technology, Faculty of Chemical Technology and Engineering, Al. Prof. S. Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz, Poland

²AGH University of Science and Technology, Faculty of Geology, Geophysics and Environmental Protection, Al. A. Mickiewicza 30, 30-059, Kraków, Poland

³Bydgoszcz University of Science and Technology, Faculty of Agriculture and Biotechnology, Al. Prof. S. Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz, Poland

Halloysite is a filler which may be used to produce composites with thermoplastic polymer matrix. This work summarized the results of investigations of processing, structural, mechanical, and thermal properties of the composites with poly(vinyl chloride) (PVC) matrix and raw halloysite (HA) as well as its calcined product (KHA). The effectiveness of calcination was confirmed with X-ray diffraction, Fourier-transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and nitrogen adsorption method. The PVC composites with HA as well as KHA were processed in the molten state in the Brabender mixer chamber. The reduction of gelation time and simultaneous increase in maximum torque with filler content were found based on the results of plastographometric analysis. SEM images of PVC/halloysite composites showed a homogeneous distribution of the filler in the polymer matrix. The introduction of halloysite leads to a slight increase in Young's modulus and tensile strength compared to neat PVC, where the increase of both parameters is greater when KHA is used. The incorporation of 1% KHA led to an increase in impact strength, an effect which may be attributed to toughening of the polymer. A slight improvement of the Vicat softening temperature of 2.7 °C for PVC/HA and heat deflection temperature of 2.4 °C for PVC/KHA was also ascertained for PVC modified with 10 wt% of filler.

Keywords: polymer composites, mechanical properties, thermal properties, halloysite, poly(vinyl chloride)

1. INTRODUCTION

Halloysite is one of the naturally occurring clay minerals belonging to the kaolinite group. It can form spheroidal, tubular, lamellar, and irregular structures and the diversity of its particle morphology depends on crystallisation conditions. Among the kaolinite group minerals, halloysite is distinguished by the presence of a water monolayer in the inter-pack space (Joussein et al., 2005). Halloysite in its dehydrated form is a 1:1 layered dioctahedral mineral from the kaolin group with a basic chemical composition of $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

* Corresponding author, e-mail: jolanta.tomaszewska@pbs.edu.pl

<https://journals.pan.pl/cpe>



© 2022. The Author(s). This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC-BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

The layers are composed of silicon tetrahedral and aluminium octahedral sheets that are combined so that the oxygen at the apex of the silicon tetrahedrons extends into and is part of the octahedral sheet. In turn, the layers are held by hydrogen bonds formed between tetrahedral basal oxygens and inner surface hydroxyls of the octahedral sheet.

The layers included in the composition of the packs are negatively charged, thanks to which it is possible to bond cations with their surface and with the edges of the packs (Zahidah et al., 2017). Due to the large variety of charges on the surface of the halloysite, it can be selectively modified, depending on the potential use of the material. Functionalisation of halloysite nanotubes allows to use them, among others, in the production of membranes applied for separation of impurities (Bai et al., 2021), in catalytic reactions (Daraie et al., 2021), and as a material for biomedical engineering (Akrami-Hasan-Kohal et al., 2020). Because of its unique structure, halloysite is used as a filler for plastics, to improve their thermal and mechanical properties (Buruga et al., 2018; De Silva et al., 2016; Deng et al., 2008; Gaaz et al., 2017; Legocka et al., 2013; Liu et al., 2011; 2012; 2013a; 2014a; Liu et al., 2014b; Mondragón et al., 2009; Nakamura et al., 2012; Pasbakhsh et al., 2010b; Yin and Hakkarainen, 2011).

Nakamura et al. (2012) reported that the addition of a 5% mass fraction of halloysite nanotubes (HNT) to bio-based composites comprising jute fabric and soy protein concentrate has a positive effect on flame resistance. Moreover, it was found that Young's modulus of green composites increased with HNT loading up to 10% whereas bending properties were not affected by HNT. A favourable impact of halloysite on thermal stability and tensile strength was confirmed by Buruga et al. (2018) for polystyrene in the form of solution-cast membranes for water purification. The reinforcement effect of halloysite in the form of nanotubes due to their large aspect ratio was found in the case of epoxy nanocomposites, where noticeable enhancements in strength and modulus, as well as fracture toughness, were noted (Deng et al., 2008). Increases in modulus of elasticity and tensile strength were also found in the case of extruded polyamide composites containing halloysite modified with gelatine (Legocka et al., 2013). Halloysite nanotubes modified by γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane contributed to an increase in the tensile strength and tensile modulus at 100% elongation values of the ethylene propylene diene monomer (EPDM) (Pasbakhsh et al., 2010a). In the case of poly(lactic acid) nanocomposites, apart from the improvement of the mechanical properties, a favourable effect of halloysite on their thermal stability was found (De Silva et al., 2016).

Halloysite was also applied for the preparation of poly(vinyl chloride)-based composites (Liu et al., 2011; 2012; 2013a; 2014a; Mondragón et al., 2009; Yin and Hakkarainen, 2011). According to Yin and Hakkarainen (2011), PVC films containing HNT nanoparticles surface-grafted with poly(butylene adipate) (PBA) exhibited considerably higher values of modulus and strain at break compared to PVC with unmodified halloysite nanoparticles. Modified HNT could be applied to simultaneously improve the toughness and stiffness of the materials. However, it requires optimisation of the number of PBA chains and their molecular mass. Based on TGA, Liu et al. (2013a) found an improvement in thermal stability of composites containing up to 40 wt% of unmodified halloysite PVC matrix, especially in the first stage of degradation. Introduction of HNTs having hollow tubular structures effectively delayed the degradation process of PVC by interfering with the formation of the conjugated polyene sequences. Moreover, the addition of HNTs led to a remarkable improvement in flame retardancy compared to that of unfilled PVC. In the case of PVC/halloysite nanotubes, nanocomposites synthesised by *in situ* dispersion polymerisation of vinyl chloride in the presence of HNTs, an increase in the notched Izod impact strength with the loading of HNTs up to 4 wt% was found. Increasing the concentration to 6 wt% led to a decrease of the Izod impact energy. A similar tendency was found in the case of tensile strength and flexural strength, while the flexural modulus of the PVC/HNTs nanocomposites increased with the HNTs content. The results indicate that introduction of HNTs leads to an enhancement of stiffness and toughness of PVC when the addition of HNTs is 4.0 wt% or less (Liu et al., 2014a). The increase of the notched Izod impact strength of PVC/HNTs nanocomposites, prepared by melt blending, with the loading of HNTs in the amount of 10% was noted. Increasing the filler concentration to 20, 30 and 40% causes a systematic reduction of the impact toughness, the value of which, however, is higher than that of pure PVC. The values of the tensile

and flexural strength and flexural modulus increased together with the filler's concentration increasing to 40% and were remarkably larger compared with those of the unfilled PVC. These results showed that HNTs were effective in toughening and reinforcing PVC nanocomposites, similarly as described in (Liu et al., 2012). Mondragón et al. (2009) reported also the influence of HNTs in the loading of up to 8% on the mechanical properties of PVC composites and stated that both Izod impact and tensile strength were similar to those of pure PVC while stiffness was reduced with an increase in the HNTs content. In another publication, Liu et al. (2011) found that the polymethyl methacrylate-grafted halloysite nanotubes uniformly dispersed in PVC effectively improved the toughness, tensile and flexural strength and flexural modulus of PVC when added in an amount of up to 5 phr. Additionally, HNT particles cause restraining the thermal motion of PVC molecular chains, leading to a slight improvement of thermal stability.

Obtaining favourable properties of polymer composites containing clay minerals is in many cases related to a modification of the mineral to increase their specific surface area, improve the interaction at the filler-matrix interface and change the nature of the mineral's surface from hydrophilic to hydrophobic (Ghadiri et al., 2015; Goda et al., 2018; Lazorenko et al., 2018; Liu et al., 2014b). Many methods for modification of halloysite are described in the literature, including the application of surface active agents (Abhinayaa et al., 2019; Cavallaro et al., 2016; Lee and Kim, 2002), coupling agents in a grafting reaction (Carli et al., 2014; Luo et al., 2011; Sun et al., 2015; Yuan et al., 2008), by reaction with an ionic monomer (Jiang et al., 2017), as well as by intercalation (Frost and Kristof, 1997; Zhang et al., 2019; Zhang et al., 2020b) and calcination (Tan et al., 2016; Yuan et al., 2012; Zhang et al., 2020a). The calcination of halloysite generates changes in the crystal structure of the mineral, increasing its specific surface area as well as the volume and size of the pores, and thus the adsorption capacity (Deng et al., 2019). During heating of the material in the temperature range of 40–200 °C, dehydration takes place, followed by dehydroxylation which occurs at calcination temperatures from ~500 °C to ~900 °C leading to a loss of long-range order and increasing disconnection of the silica and alumina originally in the tetrahedral and octahedral sheets, respectively. Above the temperature of 600 °C, the formation of amorphous metahalloysite occurs, while between the temperature of 900 °C and 1000 °C, the transformation of halloysite into mullite begins, which leads to the deformation of the nanotubes and reduction of the porosity of the material. First changes in the morphology may be observed at a temperature above 600 °C (Yuan et al., 2012). Deng et al. (2019) reported that precalcination at 800 °C before acid treatment had little effect on the halloysite's tubular morphology, but it improved the halloysite's affinity for benzene molecules due to the dehydroxylation. According to Pajdak et al. (2020), the calcination process carried out at 600 °C caused the development of the pore space of the halloysite and the opening of the smallest mesopores thus the adsorption properties of CO₂ and CH₄ were improved.

There are many reports regarding the calcination of natural halloysite (Deng et al., 2019; Pajdak et al., 2020; Yuan et al., 2012; Zhang et al., 2020a). However, the available literature lacks reports on the impact of the natural halloysite calcination process on the mechanical and thermal properties of composites based on large-tonnage polymers, including poly(vinyl chloride), which belongs to the commonly used polymers due to favourable properties, such as relatively low price, widely developed processing, environmental resistance and possibilities of modification of properties.

The goal of our research was to obtain composites with a homogeneous dispersion of halloysite in a matrix of unplasticised poly(vinyl chloride) by melt blending, which should allow to obtain a new composite material with favourable mechanical and thermal properties. Halloysite has been modified by the calcination method to rise its hydrophobic properties favouring an increase in the interactions with the polymer matrix. Subsequently, structure (by scanning electron microscopy) as well as processing, mechanical (tensile strength, elongation at break, Young modulus and impact strength), and thermal properties (softening and heat deflection temperature, Congo red test) of composites containing calcined halloysite were performed and compared with those for composite with non-modified halloysite.

This research provides new knowledge concerning the development of innovative PVC-based composite engineering materials with mineral filler.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

For the preparation of composites, a dry blend composed of dispersion of PVC S-61 Neralit (Spolana Anwil Group, Neratovice, Czech Republic) 100 phr, organotin stabilizer Patstab 2310 (Patcham, Goor, the Netherlands) 4 phr, and 1 phr Naftolube FTP paraffin wax (Chemson, Arnoldstein, Austria) was used. The stabilizer and the paraffin wax were the only added components to minimise the influence of additives on processing properties. As a filler, halloysite in the form of a powder (HA) collected from Polish deposit Dunino, located in the SW part of Poland near Legnica, and halloysite modified by calcination (KHA) were used. The Dunino deposit, covering an area of 1.99 ha, was documented in 1996. Halloysite from this deposit is a product of the weathering of tertiary basalt rocks. It has the form of a horizontal seam, is homogeneous in composition, and was included in the second group of deposit variability in accordance with the Baryszew classification (average variability) (Lutyński et al., 2019). The thickness of the deposit ranges from 3.5 to 18.8 m (average 12.2 m). The measured resources of this deposit are 470.63 thousand t, whereas proven reserves account for 374.66 thousand t (Lutyński et al., 2019). The Dunino deposit is characterised by a homogeneous composition. The predominant part of the profile comprises a zone of halloysite composition, in which the proportion of kaolinite is 1–10%, and subordinate occurrences of goethite, illite, and montmorillonite (Stoch et al., 1977).

2.2. Methods of halloysite characterisation

XRD analysis was conducted on a SmartLab RIGAKU diffractometer using a copper X-ray tube, in the angular range of $2-70^{\circ}2\theta$ with a $0.05^{\circ}2\theta$ measuring step. The phases were identified based on the results using the X-RAYAN computer software (Version 4.2.2, “KOMA”, Warsaw, Poland).

The structure of raw and calcined halloysite was also determined using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The study was carried out using an Alpha apparatus from Bruker, by the ATR (reflective) technique, in the range of $4000-360\text{ cm}^{-1}$, two scans at a resolution of 2 cm^{-1} were applied.

The morphology of the halloysite was observed using a scanning electron microscope (JEOL 6480LV, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer for elemental microanalysis (EDS). The samples were observed in the low-vacuum mode (LV-SEM) using a backscattered electron detector (BSE) at 1 Pa of chamber pressure, under an acceleration voltage of 20 kV and 11 mm working distance. The EDS analyses were conducted for 5 samples of raw halloysite.

Characteristics of the porous texture of unmodified halloysite and calcinated halloysite were determined based on isotherms of low-temperature nitrogen adsorption and desorption at a temperature of -196°C . The analysis was carried out using an apparatus for precise measurements ASAP 2020 (Micromeritics) in a broad range of relative pressures of approximately 10^{-3} to 0.99. Before the measurement, the sample was annealed in vacuo at a temperature of 110°C for 12 h. The following parameters of porous texture were evaluated:

1. Specific surface area according to Brunauer–Emmet–Teller (BET) method.
2. Total volume of the pores $V_{\text{tot}}^{0,99}$ for a relative pressure of $\frac{p}{p^0} = 0.99$.
3. Volume of micropores $V_{\text{mik}}^{\text{DR}}$ (pores having a width smaller than 2 nm) according to the Dubinin–Radushkevich method.
4. Volume of mesopores $V_{\text{mez}}^{\text{BJH}}$ (pores having a width larger than 2 nm and smaller than 50 nm) according to Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method.

The analysis of porous texture was performed according to the recommendations of the following standards: ISO 9277:2010(E), ISO 15901-2:2006(E), ISO 15901-3:2007(E), and NIST 2006.

2.3. Preparation of PVC composites with HA and KHA

Powder mixtures of poly(vinyl chloride) with the raw halloysite and separately with the calcined halloysite were prepared by mixing with a high shear mixer. Before processing, the halloysite was dried at 105 °C for 3 h. The PVC dry blend and PVC compounds containing 1 wt%, 5 wt%, and 10 wt% of unmodified halloysite and halloysite after calcination were processed by kneading in a Brabender type FDO 234H plastographometer with the temperature of chamber walls of 185 °C, using a rotation speed of the main rotor of 30 rpm, with the friction of 1:1.5. The charge weight was 60 g in each case. The kneading of the PVC dry blend and each PVC-halloysite mixture was performed for 10 minutes and repeated 5 times, obtaining a total of 300 g of the processed material. The compositions of the PVC mixtures and their abbreviations as used in the text are presented in Table 1.

Table 1. Compositions of the PVC-based composites

Sample	Filler type	Filler content, wt%
PVC	–	–
PVC/1HA	raw halloysite	1
PVC/5HA		5
PVC/10HA		10
PVC/1KHA	calcinated halloysite	1
PVC/5KHA		5
PVC/10KHA		10

The processed materials were comminuted and then pressed at a temperature of 190 °C under the pressure of 15 MPa, obtaining mouldings with dimensions of 100 × 100 mm and thicknesses of 2 and 4 mm. The ground material was used to determine the thermal stability by the Congo red method. Samples for the static tensile test, impact strength and hardness as well as softening temperature measurements were cut from the mouldings using the Seron 6090 numerical milling plotter (Seron, Poland).

To evaluate the processing properties of the PVC blend and composites with pristine and calcinated halloysite, the torque of the rotors was recorded as a function of time during kneading. From the obtained plastograms, the values characterising the processing properties were read, i.e. the maximum value of the torque (M_X) and the time of its achievement (t_X), as well as the torque at equilibrium (M_E) according to the methodology described in our previous papers (Tomaszewska et al., 2007; Mirowski et al., 2021) as well as in (Liu et al., 2014a; Liu et al., 2012).

2.4. Testing methods of PVC composites with HA and KHA

To determine the structure of composites, the observations of PVC composites with 1 wt% of filler were carried out using scanning electron microscopy (JEOL 6480LV, JEOL Ltd., Tokyo, Japan). The samples for the SEM observations were fractured in liquid nitrogen and sputtered with a thin layer of gold-palladium. The observations were made using a voltage of 20 kV.

Thermal stability was determined by the Congo red method; the test was carried out at a temperature of 200 °C according to the ISO 182-1:1990 standard.

The Vicat softening point tests were carried out on samples with dimensions of 10 mm × 10 mm × 4 mm according to the ISO 306:2006 standard using a Ceast HDT Vicat Tester HV3. For every sample type, the measurements were done in triplicate.

The heat deflection temperature (HDT) was determined according to the ISO 75-1:2020 standard using a Ceast HDT Vicat Tester HV3. The heating rate was 2 °C/min and the applied load was 1.8 MPa. The samples were measured flatwise with a 64 mm span distance.

The Charpy impact strength without notch was tested using a HIT5P device from Zwick Roell (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Germany) according to the ISO 179-2:2010 standard.

D-type Shore hardness tests were carried out using an apparatus from Zwick Roell (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Germany) according to the ISO 868:2003 standard.

The static tensile test was carried out using a Zwick Roell Z010 universal testing machine (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Germany) according to the ISO 527-1:2012, using type 1BA samples (overall length 78 mm, the distance between broad parallel-sided portions 59 mm, length of narrow parallel-sided portion 30 mm, gauge length 25 mm, width at narrow portion 5.0 mm, width at ends 10 mm, thickness 2 mm). The test was carried out at room temperature using the tensile rate of 1 mm/min in the range of modulus of elasticity determination and then 30 mm/min. Modulus of elasticity (E_t), stress at yield (σ_Y), tensile strength (σ_M) and strain at break (ε_B) were determined. The measurements were carried out for ten samples of each material.

Observations of the failure surfaces of PVC composites after tensile tests were carried out using a Hitachi FlexSEM1000 scanning electron microscope (Hitachi Ltd., Tokyo, Japan) operating with a voltage of 20 kV. The samples were observed in the variable-pressure mode (VP-SEM) using a BSE-COMP detector, at 40 Pa of chamber pressure, and a 9.6 mm working distance.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Preparation of halloysite

In the first step, two grain fractions were separated from halloysite by sieve analysis: below 50 μm (fraction 1) and above 50 μm (fraction 2). For further studies, only halloysite fraction 1 was used. Analysis of particle size was carried out to determine actual grain sizes. Grain size distribution of halloysite in the range of 0.18 to 100 μm was determined by sedimentation in an aqueous environment using a Sedigraph III X-ray analyser (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA). The dispersion for measurements was prepared using 20 g of the sample and 80 ml of 0.20% sodium metaphosphate solution in distilled water as a dispersion medium. The whole system was mixed with a magnetic stirrer for 24 hours.

Based on the grain size distribution, it was found that fraction 1 contained 96% of particles having an average size of 2 μm (Fig. 1).

In the next step, particles of halloysite fraction 1 were calcinated in a dryer from Binder company, at a temperature of 800 °C for 2 h. Conditions of calcination were defined based on (Zhang et al., 2020a), where the optimal temperature of the process is approx. 750 °C to ensure a high degree of dihydroxylation. The time required for noticeable structural changes to occur is approx. 2 hours.

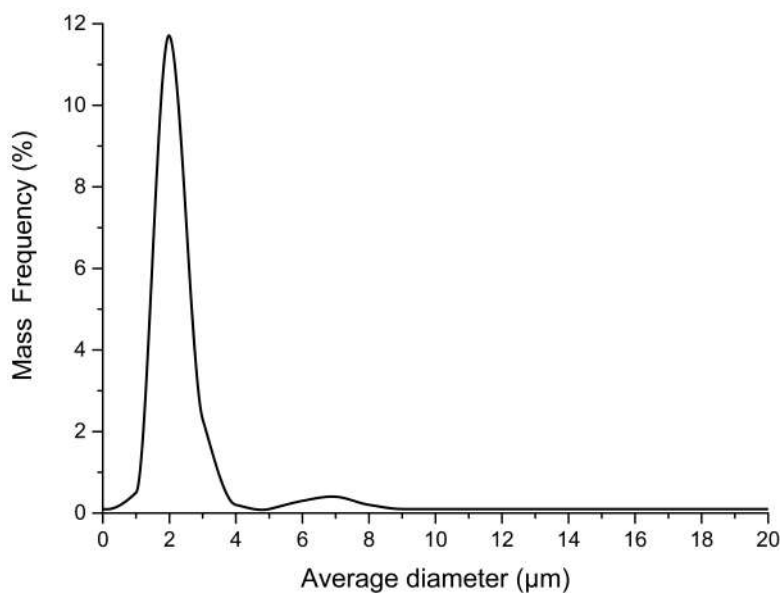


Fig. 1. Particle-size distribution of halloysite fraction 1

3.2. Effectiveness of halloysite modification

3.2.1. XRD analysis

Figure 2 shows a diffractogram of raw halloysite (HA) and calcined halloysite (KHA). The XRD patterns of HA showed a basal characteristic reflection at 7.34 Å, which is attributed to dehydrated halloysite (7 Å). Other reflections (4.43 Å, 2.56 Å, 2.35 Å, 2.23 Å, 1.67 Å) confirm the structure of the halloysite. In the HA sample, apart from halloysite, there is also kaolinite (4.44 Å, 4.17 Å, 3.61 Å, 1.49 Å), as well as a trace

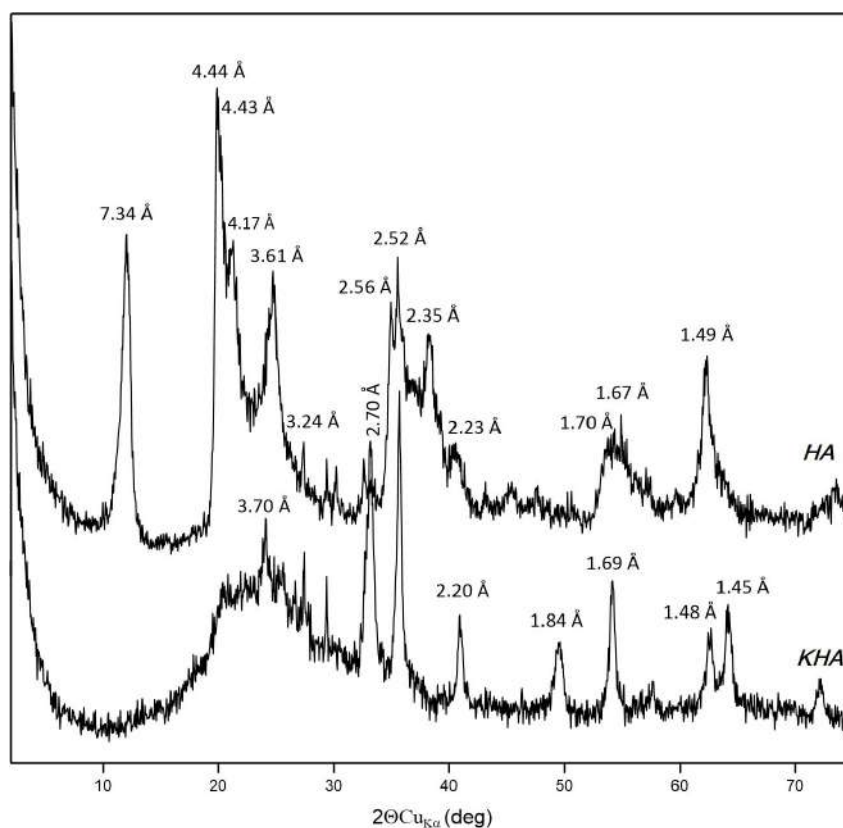


Fig. 2. XRD patterns of HA and KHA

amount of iron oxides (maghemite – 2.52 Å; hematite – 1.70 Å) and feldspars (3.24 Å). In the calcination process, the structure of halloysite and kaolinite is dehydroxylated. Hence the KHA sample diffractogram shows no reflections from these minerals. The patterns of KHA show broad diffraction maxima (10–30°2θ) owing to dehydroxylation and formation of an X-ray amorphous product, metahalloysite (Lutynski et al., 2019). The remaining reflections in the KHA sample diffraction pattern originate from hematite (3.70 Å, 2.70 Å, 2.20 Å, 1.84 Å, 1.69 Å, 1.48 Å, 1.45 Å).

3.2.2. FTIR analysis

FTIR spectra for halloysite and calcinated halloysite are shown in Fig. 3. The 1106 cm⁻¹ band, characteristic for halloysite, may be attributed to the in-plane Si–O stretching vibration. The oscillations at 1031 cm⁻¹ correspond to valence vibrations in the Si–O–Si plane.

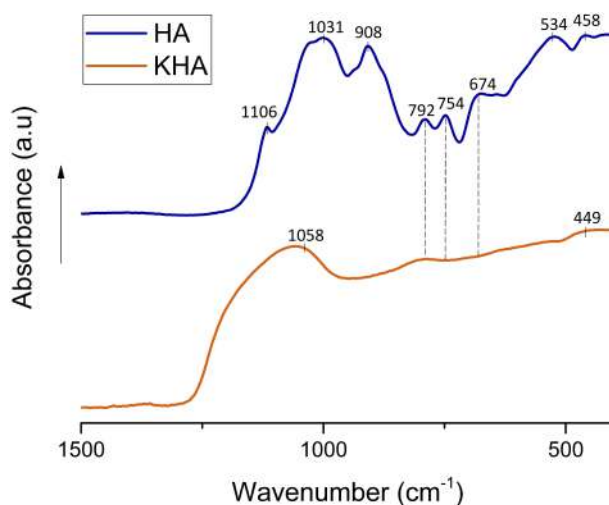


Fig. 3. FTIR absorbance spectra of halloysite (HA) and calcinated halloysite (KHA)

The band at 908 cm⁻¹ corresponds to internal vibrations of AlOH hydroxyl groups. The band at 792 cm⁻¹ may be attributed to Si–O symmetric stretching. The band at 754 cm⁻¹ corresponds to Si–O perpendicular stretching. The Al–O oscillations at 674 cm⁻¹ are connected with five coordinated aluminium atoms. The oscillations at 534 cm⁻¹ are caused by Al–O–Si deformation. On the other hand, the oscillations at 458 cm⁻¹ originate from Si–O–Si deformation.

The bands at 1106 cm⁻¹ and 1031 cm⁻¹ in the halloysite sample are split. When the temperature increases, halloysite forms a disordered structure, which causes a shift of the 1031 cm⁻¹ band towards higher wavenumbers, 1058 cm⁻¹. A lack of band at 908 cm⁻¹ in the KHA spectrum confirms the dehydroxylation process resulting from the heating of the halloysite. The band at 792 cm⁻¹ and 754 cm⁻¹, despite its lower intensity, has the same location as that in the halloysite not subjected to calcination. It may be caused by the decay of the ordered lattice of Si₂O₅ and the separation of silica and alumina. This phenomenon is supported also by the lack of the band at 534 cm⁻¹, which has been connected with the Al–O–Si deformation. Broadening and shift of the band corresponding with Si–O–Si vibrations at 458 cm⁻¹ towards lower numbers result from the calcination process. In this case, the average Si–O–Si bond angle connected with the disturbance of the mineral system increases (Yuan et al., 2012; Zhang et al., 2020a).

3.2.3. SEM observations

The morphology of raw halloysite and calcinated halloysite was characterized by SEM, as shown in Figure 4. In the case of non-calcinated HA, lamellar structure prevails, and agglomerates of nanoparticles of various forms, including nanotubes, are visible. These structure elements with sizes from 5 to 10 μm

are present on the whole SEM image (Figures 4a and 4b). Lutyński et al. (2019) proved a simultaneous presence of halloysite nanoplates and nanotubes in samples of halloysite from the Dunino mine. It can therefore be assumed that these structures are also present in the halloysite samples used in our study, but in Figures 4a and 4b the individual nanoparticles are invisible due to formation of agglomerates.

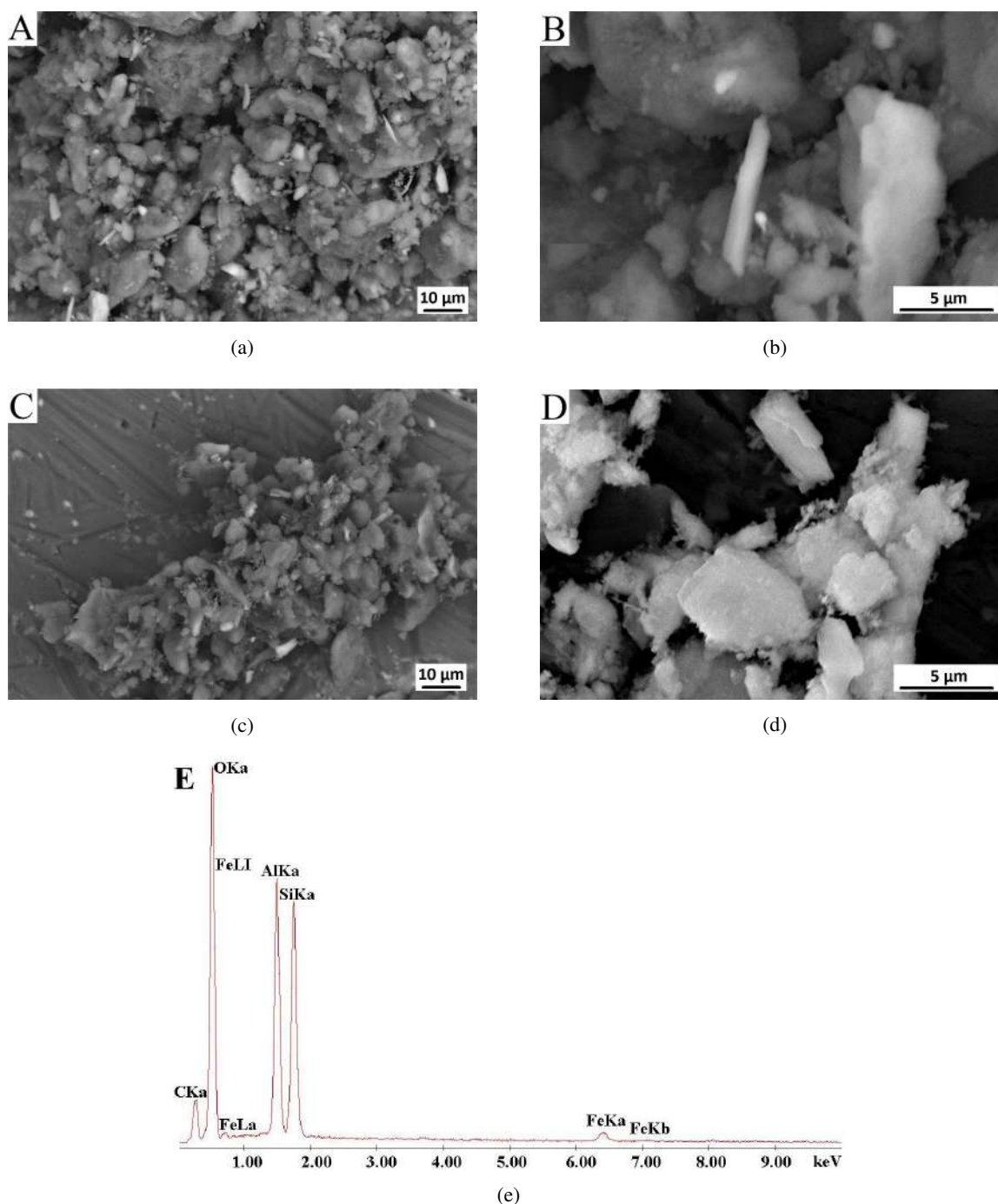


Fig. 4. SEM images of raw halloysite (a, b), calcinated halloysite (c, d) and EDS spectrum (e)

On the other hand, calcinated halloysite is characterised by a lamellar-angular structure. A significant part of the aggregates cannot be considered as plates because of their thickness (Figs. 4c and 4d). As in the case of HA, the presence of individual agglomerates of nanoparticles with dimensions of 5–10 μm may be found. However, there are clearly fewer of them compared to the sample of raw halloysite and the diameter of the agglomerates present on the SEM image is slightly smaller; structure elements with a size of 1–2 μm are also visible.

Based on Deng et al. (2019) and Tironi et al. (2017), a breach of the tubular structure occurs when the temperature exceeds 900 °C; thus, it can be assumed that the structure of the agglomerate-forming nanotubes has not changed due to calcination in our experiment.

The EDS spectrum of the raw halloysite seen in Fig. 4e confirms that aluminium, silicon and oxygen are the basic elements constituting the mineral. Also, a reflection indicating the presence of iron is evident in the EDS spectrum, in agreement with (Lutyński et al., 2019); an iron oxide impurity was also found based on electron energy loss spectroscopy spectrum (Filice et al., 2021).

3.2.4. Texture analysis

The results of texture analysis of HA and KHA samples are presented in Table 2. The specific surface area of unmodified halloysite amounts to 73.2 m²/g.

Table 2. Parameters of porous texture of raw and calcinated halloysite

Sample	S_{BET} [m ² /g]	$V_{\text{tot}}^{0.99}$ [cm ³ /g]	$V_{\text{mik}}^{\text{DR}}$ [cm ³ /g]	$V_{\text{mez}}^{\text{BJH}}$ [cm ³ /g]
HA	73.2	0.184	0.028	0.136
KHA	40.7	0.197	0.017	0.155

The literature data indicate that the BET surface area of halloysite depends on (similarly to its mineralogy, chemical composition, and physicochemical properties) the localisation of halloysite ore deposit and amounts to, according to various sources, from 24.2 m²/g to 65 m²/g (Lvov the et al., 2008; Sun et al., 2015; Zhang et al., 2012), while according to (Joussein, 2016), from 22.10 m²/g to 74.6 or even 81.6 m²/g (Liu et al., 2014b).

The data presented in Table 2 show that the specific surface area of the calcined halloysite is much smaller than that of the raw halloysite and amounts to 40 m²/g. It may be caused by a smaller share of the tubular structure, as well as a change from lamellar to lamellar-angular with larger dimensions of this structure, which is confirmed by the results of SEM observations. The change in the structure and size of its elements is also proved by a significant increase in the total volume of pores and a decrease in the volume of micropores accompanied by a simultaneous increase in the volume of mesopores.

A similar effect of reduction of the specific surface area resulting from the halloysite calcination was described in the publication (Deng et al., 2019). The specific surface area of raw halloysite was 58.4 m²/g, and calcination at a temperature of 800 °C resulted in its decrease to 54.4 m²/g. Zhang et al. (2020a) suggest that this effect is connected with the destruction or degradation of tubular structures caused by calcination, although such structural changes usually take place at a temperature of 1000 °C or even higher. A different effect of calcination of halloysite originating from the same deposit is described in (Yuan et al., 2012), where the samples were annealed at a temperature from 120 to 1400 °C and then ground into powders. It was found that the specific surface area of halloysite annealed at a temperature of 120 °C amounted to 72.5 m²/g and increased to 78.1 m²/g in the case of halloysite calcinated at a temperature of 900 °C. Temperature increase above 1000 °C caused a decrease in specific surface area and porosity due to substantial collapse of the tubular structure occurred or formation of large mullite particles under sintering.

According to Pajdak et al. (2020) an increase in the specific surface area, resulting from calcination was ascertained for halloysite originating from the Dunino mine, when the specific surface area of raw halloysite amounted to 62.7 m²/g, while that of halloysite calcinated at a temperature of 600 °C was 69.8 m²/g.

The total volume of pores of raw halloysite is $0.184 \text{ cm}^3/\text{g}$, that of micropores $0.028 \text{ cm}^3/\text{g}$, and that of mesopores $0.136 \text{ cm}^3/\text{g}$. In the case of calcinated halloysite, the total volume of pores increased to $0.197 \text{ cm}^3/\text{g}$. The effect of an increase in the total volume of pores in halloysite originating from the Dunino mine was described also by Pajdak et al. (2020); the value of V_{tot} for the mineral without thermal treatment amounted to $0.096 \text{ cm}^3/\text{g}$, while after calcination it was $0.185 \text{ cm}^3/\text{g}$. In turn, Deng et al. (2019) proved that the total volume of pores of raw halloysite was $0.27 \text{ cm}^3/\text{g}$, and after calcination at a temperature of $800 \text{ }^\circ\text{C}$, it decreased to $0.202 \text{ cm}^3/\text{g}$.

According to Sun et al. (2015), the total volume of pores of unmodified halloysite was only $0.08 \text{ cm}^3/\text{g}$ and it increased to $0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$ due to activating treatment using piranha solution.

Based on our results and literature data (Pasbakhsh et al., 2013; Zhang et al., 2012), it may be ascertained that the features of the halloysite structure, i.e. pore volume and specific surface area, depend not only on the type and conditions of treatment but most of all, on the origin of halloysite and the related morphological features. In the case of the HA sample, lamellar structure prevails, and nanotubes rarely, whereas in the case of KHA, a lamellar-angular structure. The lamellar morphology results in a looser texture and consequently, a larger specific surface area (Table 2) than in the case of the more compact, closed lamellar-angular structure.

3.3. Processing properties of PVC/halloysite composites

During the processing of PVC, most often carried out by the extrusion method, a transformation of grains form into a compact form of the final product occurs. This transformation is called PVC gelation which follows by the action of heat, pressure and shear and consists of the gradual disintegration of PVC grains, their plasticization and fusion. The conditions of gelation determine not only the obtaining of a product with a homogeneous structure and therefore favourable properties, but also the effective operation of thermal stabilizers. To characterize the progress in PVC gelation in processing conditions, the torque measurements during kneading in a Brabender or Haake rheometer chamber are used. These measurements make it possible to record the time-dependent changes of the torque in the form of plastograms.

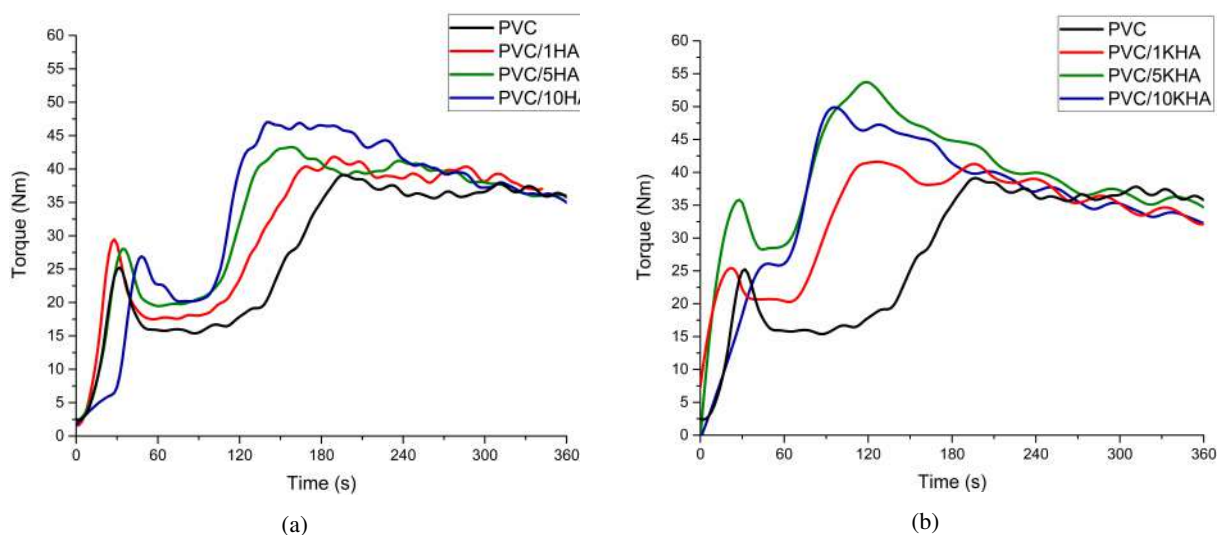


Fig. 5. Torque vs. time of kneading for PVC and PVC composites with HA (a) and KHA (b)

The course of the plastograms illustrated in Fig. 5 is similar and typical for non-plasticised PVC blends. The first smaller torque maximum observed in the plastograms is related to the feeding of the chamber. The further course of the plastograms, which show a clear maximum of torque, proves that the kneading

conditions (i.e. temperature, the rotational speed of the rotors and the mass of the batch) are correctly selected. These conditions determine the proper transformation of the morphological structure of the initial PVC grains and the formation of a molten mixture in the final kneading stage (Shubbar, 2011; Tomaszewska et al., 2007).

Compared to unfilled PVC, the maximum values of torque (M_X) related to gelation of PVC matrix are higher for mixtures containing both unmodified and calcined halloysite (Table 3). The M_X values increase with the concentration of the filler in mixtures; in the case of 10 wt% of filler content, they are higher by approx. 27% for PVC/KHA and by approx. 20% for PVC/HA compared to unfilled PVC. Differences in the M_X values of PVC/HA and PVC/KHA mixtures were observed, particularly when the filler content equalled 5 wt%. The torque values in the equilibrium state of mixtures of PVC with unmodified and calcinated halloysite are also higher compared to unfilled PVC, although the changes in the M_E value as a function of the filler concentration are not as significant as in the case of the maximum torque. Simultaneously, the time of reaching the maximum value of the torque decreased with the increase in the concentration of the filler, regardless of its type. The shortest gelation time was found for the mixture containing 10 wt% of calcined halloysite where t_X is almost twice as short compared to pristine PVC. The observed effects are related to the increased friction of filler particles against one another or against PVC grains, of PVC grains against one another, or of filler particles or PVC grains against the surface of the chamber wall, generating additional heat (Tomaszewska et al., 2007). Due to these effects, the gelation of PVC with fillers is faster than that of PVC, especially in the case of PVC/KHA. A similar effect of shortening the gelation time with a simultaneous increase in the maximum torque was reported by Liu et al. (2012) for PVC/HNTs nanocomposites prepared with direct melt mixing. The authors claimed that the introduction of HNTs to the PVC matrix can result in higher frictional energy and shorten the time to absorb the required energy for the PVC particles to fuse together.

Table 3. Plastographometric analysis of PVC and PVC composites with HA and KHA

Sample	t_X [min]	M_X [Nm]	M_E [Nm]
PVC	3.5 (0.4)	40.0 (0.6)	36.0 (0.6)
PVC/1HA	3.3 (0.5)	42.8 (0.9)	37.5 (1.5)
PVC/5HA	2.7 (0.5)	43.9 (0.8)	36.4 (1.3)
PVC/10HA	2.5 (0.4)	47.9 (1.0)	34.3 (1.1)
PVC/1KHA	3.0 (0.6)	43.1 (1.0)	38.1 (1.2)
PVC/5KHA	2.0 (0.2)	54.1 (0.9)	36.1 (1.0)
PVC/10KHA	1.7 (0.1)	50.8 (1.1)	34.6 (0.4)

A different effect was reported in another work by Liu et al. (2014a) for PVC/HNTs nanocomposites synthesised via *in situ* polymerisation and then processed in a molten state where the plasticisation time was found to be longer than that of the neat PVC. Simultaneously, the equilibrium torque and the maximum torque of PVC/HNTs nanocomposites were found to be increased with increasing HNTs content suggesting that the processability of the nanocomposites is worse than that of pure PVC. These observations are consistent with the results of plastographometric tests presented in this paper and described in our earlier paper for PVC with hybrid silica/lignin filler (Klapiszewski et al., 2015) and PVC with various types of natural fillers (Mengelöglu and Matuana, 2003; Mirowski et al., 2021; Tomaszewska et al., 2017).

KHA. Composites containing 10 wt% of fillers are characterised by the lowest thermal stability, whereby the deterioration of stability is slightly less (by 1 min) in the case of composites with unmodified halloysite.

Table 4. Thermal properties of PVC and PVC composites with HA and KHA

Sample	Thermal stability [min]	Vicat softening temperature [°C]	Heat deflection temperature [°C]
PVC	18 (1.0)	79.3 (0.2)	64.5 (0.2)
PVC/1HA	18 (0.5)	79.9 (0.3)	65.0 (0.3)
PVC/5HA	15 (0.5)	80.8 (0.4)	65.5 (0.3)
PVC/10HA	11 (0.5)	82.0 (0.4)	66.3 (0.2)
PVC/1KHA	19 (0.5)	80.7 (0.1)	65.1 (0.5)
PVC/5KHA	17 (1.0)	81.2 (0.3)	65.9 (0.1)
PVC/10KHA	12 (0.5)	81.2 (0.4)	66.9 (0.4)

A slight improvement in thermal stability was found for PVC composites containing up to 5 wt% poly(methyl methacrylate)-grafted halloysite nanotubes (HNTs) (Liu et al., 2011). Liu et al. stated that well-dispersed HNTs restrict the long-range chains mobility of PVC and may act as a barrier, hindering the permeability of volatile degradation products. In another paper by the same Authors, TGA measurements indicated that the halloysite nanotubes in concentrations up to 40 wt% enhance the heat resistance of PVC (Liu et al., 2013a). A different thermal effect than that found in our research (Liu et al., 2011; Liu et al., 2013a) may be connected with another morphological structure of halloysite particle, as well as chemical composition and amount of impurities, among others, iron oxides (iron(II) and iron(III)), in comparison to halloysite applied in our work. At processing temperature, iron oxides react with HCl evolving as a consequence of dehydrochlorination of PVC to form FeCl₂ and FeCl₃, which promotes a further degradation process (Girois, 1999).

The analysis of the results of the Vicat softening temperature (Table 4) shows that its value is higher by approx. 1–2 °C for composites containing halloysite as compared to unmodified PVC. No significant effect of halloysite modification on the VST value was found. A similar trend was found for the heat deflection temperature (HDT), the value of which for the composite containing 10 wt% of calcined halloysite was 2.4 °C higher compared to that of pure PVC. A similar increase in the HDT, compared to the unfilled PVC, was observed for composites containing halloysite nanotubes, where the introduction of 2 and 4 wt% of the filler caused an increase in heat deflection temperature by 2 °C compared to that of unfilled PVC (Liu et al., 2014a).

A favourable effect of halloysite on thermal properties was also found in the case of composites based on other thermoplastic polymers, including polylactide matrix (Liu et al., 2013b), which was connected with homogeneous distribution and orientation of the filler in the polymer matrix. Meanwhile, Sikora et al. (2019) found that the addition of halloysite nanotubes reduced the Vicat softening point of composites on a low-density polyethylene matrix. It should be mentioned that microscopic observations of PE/HNT composites showed the presence of numerous agglomerates of the filler proving a poor dispersion in the polymer matrix. According to Sikora et al. (2019), HNT increases the thermal resistance of composites only when it is evenly dispersed in the polymer matrix.

3.6. Mechanical properties

The results of studies on the mechanical properties of PVC and composites with unmodified and calcined fillers are presented in Table 5. The impact strength (a_{cU}) of composite with 1 wt% of raw halloysite is similar to that of pure poly(vinyl chloride) and decreases along with increasing concentration of filler in the PVC matrix up to 8.9 kJ/m² for 10 wt% of HA.

Table 5. Mechanical properties of PVC as well as PVC/HA and PVC/KHA composites

Sample	H [ShD]	a_{cU} [kJ/m ²]	E_t [MPa]	σ_Y [MPa]	δ_M [MPa]	ε_B [%]
PVC	77.6 (0.2)	15.9 (0.7)	1600 (10)	54.1	54.1 (0.2)	23.2 (0.9)
PVC/1HA	77.9 (0.3)	15.8 (1.0)	1610 (15)	–	52.8 (0.4)	8.0 (1.7)
PVC/5HA	78.7 (0.1)	11.6 (0.6)	1660 (12)	–	49.2 (0.8)	3.9 (1.2)
PVC/10HA	79.6 (0.2)	8.9 (1.0)	1750 (17)	–	44.3 (1.0)	3.4 (0.8)
PVC/1KHA	78.5 (0.5)	23.3 (1.2)	1670 (10)	55.8	55.8 (0.4)	22.0 (1.2)
PVC/5KHA	79.3 (0.2)	13.8 (0.8)	1730 (12)	53.4	53.4 (1.0)	15.4 (0.8)
PVC/10KHA	80.1 (0.1)	7.8 (0.8)	1860 (14)	56.0	56.0 (0.5)	6.6 (1.5)

Thermal treatment of halloysite affected the impact strength of composites beneficially. The composite containing 1 wt% KHA was characterised by the highest impact strength; its value was about 47% higher compared to that of unmodified PVC and a composite with the same amount of unmodified halloysite. On the contrary, with increasing content of KHA, the a_{cU} value decreases, reaching the lowest value for composites with 10% of the filler (7.8 kJ/m²), similarly as in the case of PVC/HA.

Liu et al. (2012) found an improvement in the Izod impact strength of PVC composites containing up to 10 wt% of halloysite filler, which is related to good dispersion of nanoparticles with the low hydroxyl density on the surface. The well-dispersed particles changed the stress state of the matrix material and induced the deformation of PVC, which absorbs the impact energy and prevents the initiation of cracks. According to Liu et al. (2012), the decrease in the impact strength of the composites with a high content of filler (up to 30%) is related to a decrease in the distances between the particles which aggregate and act as stress concentrators leading to a decrease in the toughness of the polymer matrix. The results of the notched Izod impact strength measurements of PVC/HNTs nanocomposites prepared by two-stage method (by *in situ* polymerisation and then, by processing in molten state) indicate that as the nanoparticles loading is increased to 4.0 wt%, the Izod impact energy reaches a maximum and the improvement is 36% compared to pure PVC (Liu et al., 2014a). The influence of the homogeneity of the halloysite distribution in the matrix on the impact strength was confirmed by Mondragón et al. (2009), ascertaining its deterioration in the case of composites based on PVC containing up to 8 wt% of the filler, due to ineffective stress transfer to the halloysite.

The use of both raw and calcinated halloysite leads to an increase in the hardness (H) of composites compared to unmodified PVC; H values of composites with 10 wt% of filler are higher by 2.6% for PVC/HA and by 3.2% if KHA introduced into the matrix.

The mechanical stress-strain curves of PVC, PVC/HA and PVC/KHA composites with various contents of fillers are presented in Figure 7. In the case of neat PVC, a ductile-type fracture accompanied by a significant plastic deformation was noted. Similar stress-strain behaviours are observed for PVC with calcinated halloysite. A clear yield point appears in the curve where its value represents the tensile strength

($\delta_Y = \delta_M$). In the case of samples of PVC/HA, a transformation from ductile to brittle-like fracture was observed, and consequently, the yield point disappeared.

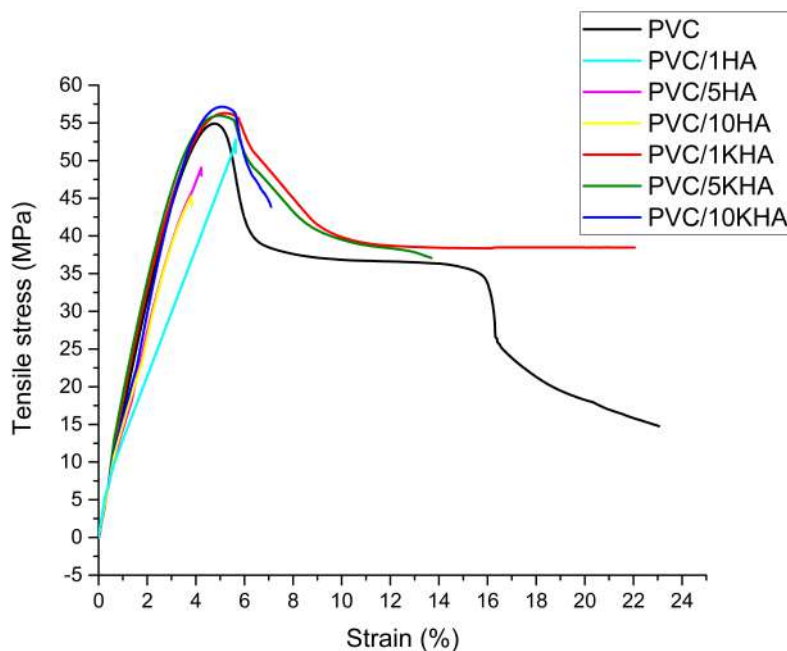


Fig. 7. Stress-strain curves of PVC composites with various loading of HA and KHA

The values of mechanical properties summarised in Table 5 indicate that the introduction of halloysite, regardless of the type, leads to an increase in Young's modulus compared to neat PVC, where the E_t value grows along with an increase in the filler's concentration in the polymer matrix.

The data presented in Table 5 show that for the same filler concentration, Young's modulus is higher in the case of composites containing previously thermally treated halloysite. For composites containing 10% of the filler, the modulus value is higher compared to unmodified PVC by 9.4% for PVC/HA composites and by 16.3% when calcined halloysite was introduced into the matrix. The values of tensile strength of PVC/KHA composites are slightly higher compared to those of unfilled PVC and there is practically no dependence on the filler concentration (Table 5). On the other hand, all PVC/HA samples are characterised by a lower tensile strength than pristine PVC and its value decreases with increasing concentration of the filler in the matrix; a 10% share of HA causes a decrease in δ_M by approx. 20% compared to PVC. Elongation at break revealed the highest value for pure PVC (23.2%) and decreased sharply with the increasing raw halloysite content, reaching 3.4% for the composite containing 10% of the filler. The changes in the elongation of PVC/KHA composites as a function of the filler content are different, i.e. the 1% share of KHA practically does not affect ε_B and an increase in the share to 10% results in a reduction of the value to 6.6%.

The presented results of mechanical tests confirm the effectiveness of calcination, as a halloysite surface modification leading to an increase in its hydrophobic properties. It may be assumed that this effect alters the interactions between particles of fillers and the polymer matrix, resulting in an improvement in mechanical properties, especially an increase in Young's modulus, and a minor increase in the strength value along with the increase in the KHA concentration. Moreover, the improvement in mechanical properties is related to the presence of nanostructures in halloysite, which significantly affect the interfacial interactions. The slight increase in Young's modulus is already observed at 1% KHNT content (by approx. 5% compared to pristine PVC), which, with a simultaneous significant increase in impact strength (by approx. 46% compared to unmodified PVC) and an almost identical elongation value, may indicate a simultaneous occurrence of two effects related to the introduction of KHA: toughening and reinforcement. With an increase in KHA content in the matrix, the reinforcement begins to dominate over the toughening effect, because the values of impact strength and elongation decrease, while the E_t values increase, reaching the

maximum value for a composite with 10% KHA content. The toughening effect was not observed for the composites with raw halloysite, whereas an increase in the stiffness of these materials was found with an increase in the HA concentration in the PVC matrix.

Similarly, the beneficial effect of a filler with a surface with hydrophobic properties on the mechanical properties of PVC matrix composites was reported by Zhao et al. (2016). Introduction of up to 10 wt% of calcium carbonate particles modified with surfactant into PVC resulted in a significant increase in impact strength and tensile strength, whose values were much higher in comparison with composites containing unmodified CaCO₃ particles with hydrophilic character. The elongation at break was also improved indicating high toughness. Liu et al. (2012) reported the increase in strength as well as modulus of PVC composites related to the satisfactory compatibility of HNTs with polar poly(vinyl chloride). Strong interactions at the interface ensure that the loads are effectively transferred from the polymer to the filler phase. A different effect was observed by Mondragón et al. (2009), finding a decrease in the rigidity of the rigid PVC composites containing up to 8% of halloysite, probably due to the formation of the relatively compliant layer at the interface. An increase in elongation accompanying the decrease in Young's modulus at the content of 3 wt% of the filler probably results from the HNT orientation and simultaneously, from the interfacial viscoelastic deformation.

Although the two effects (reinforcement- toughening) observed in our research related to the introduction of 1 wt% of calcined halloysite into the PVC matrix are reflected in the literature, it should be noted that those described in the papers (Liu et al., 2012; Liu et al., 2014a; Mondragón et al., 2009) concern PVC composites containing the halloysite filler in a significantly higher concentration. The reasons may include the fact that the applied halloysite originated from various deposits, and therefore had a different structure and content of impurities than that used in our research. Additionally, it should be emphasised that the final mechanical properties of polymer composites, including those based on PVC, are determined mainly by the properties of the matrix, which in turn depend on the type of PVC used, the composition of the mixture, and the processing conditions. Apart from the applied filler, these factors significantly affect the properties of composites based on PVC.

An increase in tensile strength, Young's modulus and elongation at break associated with the introduction of halloysite was confirmed among others, during testing of composites based on polyamide, polylactide, poly(lactic-co-glycolic acid), the carboxylated butadiene-styrene rubber, epoxy resin, polycaprolactone, ethylene-propylene-diene rubber, fluoroelastomers and poly(vinyl alcohol) nanocomposite films (Liu et al., 2014b). However, in every case, the improvement of mechanical properties was related to the halloysite nanotubes loading, dispersion, and interfacial interactions in the systems.

Fig. 8 shows SEM micrographs of tensile-fractured surfaces of samples of composites containing 1 wt% of calcined halloysite (Figs. 8a, 8b) and raw halloysite (Figs. 8c, 8d) The images confirm the brittle behaviour found based on the stress-strain curves (Fig. 7) exhibited by the composite samples containing HA and the ductile behaviour characteristic for the samples with KHA. The surface appearance of PVC/HA specimens presented in Figs. 8c and 8d shows brittle failure characteristics, without any appreciable plastic deformation. The surface is relatively smooth, and the rupture has occurred where a cluster of filler particles of about 50 µm and smaller is visible (Fig. 8d). The image also shows individual filler particles in the form of plates.

The ductile nature of the deformation is evidenced by the fibril-like layer structure visible in Fig. 8b. During stretching, as a result of progressive deformation of the matrix, detachment at the particle-polymer interface occurred and, as a consequence, ellipsoidal voids were formed around the filler particles, clearly deformed in the stretching direction (Figs. 8a and 8b). The layers of polymer, in which the filler particles are stably embedded, moving in relation to each other, cause some destruction of the structure of approximal layers of the polymer. The image also shows single filler particles of about 20 µm in size (Fig. 8a), which were not found in the SEM micrographs shown in Figure 6.

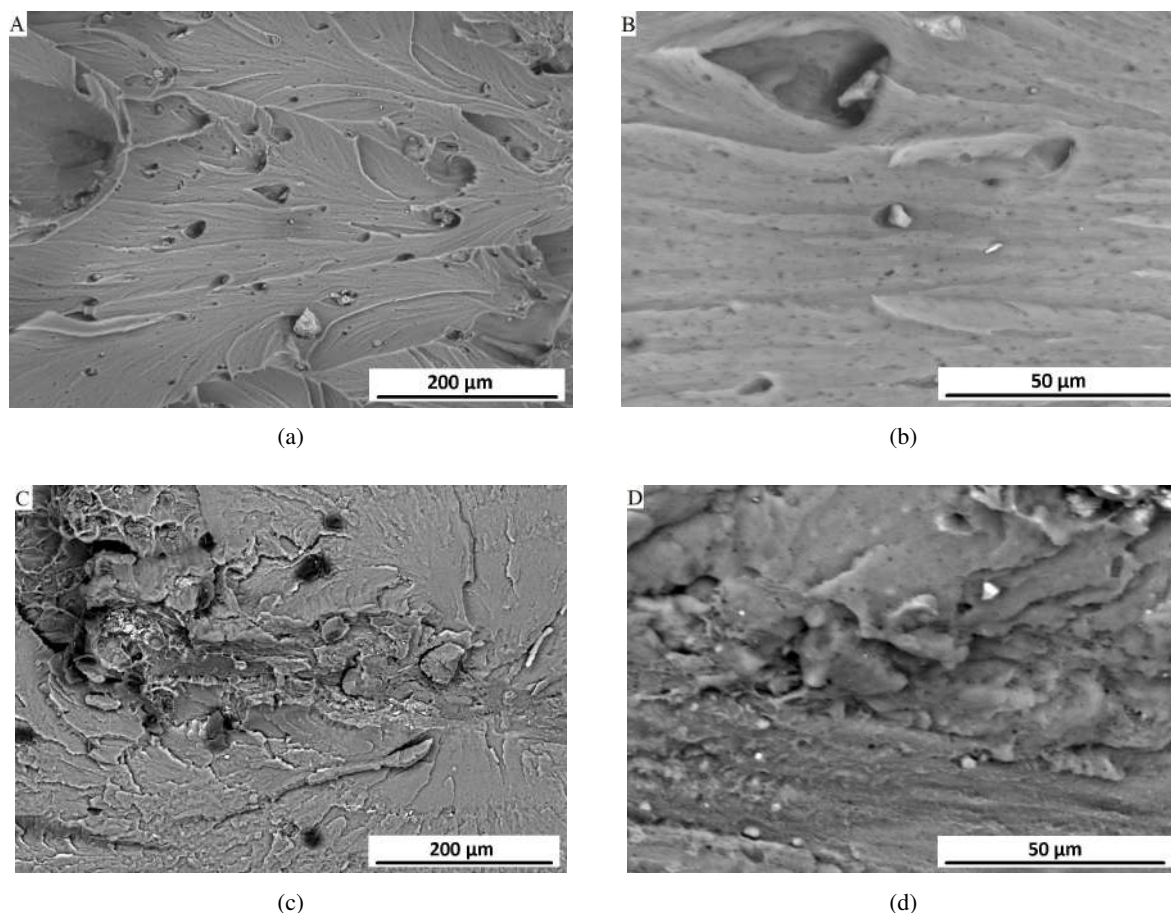


Fig. 8. SEM images of tensile failure surfaces of the PVC composites containing 1 wt% of KHA (a, b) and HA (c, d)

Similar microscopic observations were described by Zhao et al. (2016) for PVC samples containing hydrophobic calcium carbonate nanoparticles. The SEM micrographs of the tensile-fractured surfaces of the composites with 5 wt% of modified filler showed some cavities on the fracture surface. Zhao et al. (2016) also stated that the CaCO_3 particles and PVC were combined well and the cavitations could absorb large amounts of energy, leading to the improvement of the composites' tensile strength. Based on SEM micrographs of the impact surfaces of PVC/HNTs composites, Liu et al. (2014a) stated that nanocomposites with 2.0 and 4.0 wt% show ductile characteristics with a rough fracture surface and some cracks. In another publication, the same team evaluated fracture surfaces of broken specimens after an impact test of PVC composites containing 10 phr and 30 phr of HNTs and confirmed a large amount of squamous structure exhibiting plastic shear deformation and ductile behaviours. Observations of SEM of the samples after tensile tests indicate that the PVC matrix in composites containing 3.0 and 10.0 phr of HNTs was largely deformed and drawn around the HNTs particles (Liu et al., 2012).

4. CONCLUSIONS

Halloysite from Dunino deposit may be used to produce composites with unplasticized PVC matrix containing up to 10 wt% of filler using a two steps method of processing in a molten state. The kneading of PVC and halloysite mixtures in properly determining conditions make it possible to obtain rightly gelated composites used for further compression moulding. The reduction of plasticization time and simultaneous increase of maximum torque with filler content were found based on the results of plastographometric

analysis. These effects, more visible in composites containing KHA, are caused by the generation of additional heat due to friction between filler particles and PVC grains.

Introduction of halloysite, both in the form of raw material, as well as modified one, using the calcination method, contributed to a slight increase in the stiffness and hardness of the composites, whereas the increase was slightly bigger in composites with calcined halloysite. Calcination of the filler increased its hydrophobic properties, which resulted in an improvement of the interaction at polymer–filler interface and, as a consequence, in an improvement of the mechanical properties of the composites. The incorporation of 1% KHA led to a simultaneous increase of impact strength which could be attributed to the toughening effect.

Some inconsiderable improvement of softening and heat deflection temperature of the composites in comparison with pristine PVC was also found.

Halloysite from the Dunino mine can be used as a cheap filler of PVC mixtures for the production of new materials with favourable functional properties, especially mechanical ones. The introduction of halloysite to PVC will decrease the costs of the final product with, simultaneously, unchanged or higher mechanical parameters.

The comparison of properties of PVC/HA and PVC/KHA composites shows that the improvement of properties related to the introduction of halloysite subjected to thermal treatment is not as significant as expected.

The authors would like to express the gratitude to Jan Seyda for conducting SEM observations.

REFERENCES

- Abhinayaa R., Jeevitha G., Mangalaraj D., Ponpandian N., Meena P., 2019. Toxic influence of pristine and surfactant modified halloysite nanotubes on phytopathogenic bacteria. *Appl. Clay Sci.*, 174, 57–68. DOI: [10.1016/j.clay.2019.03.022](https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.022).
- Akrami-Hasan-Kohal M., Ghorbani M., Mahmoodzadeh F., Nikzad B., 2020. Development of reinforced aldehyde-modified kappa-carrageenan/gelatin film by incorporation of halloysite nanotubes for biomedical applications. *Int. J. Biol. Macromol.*, 160, 669–676. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2020.05.222](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.222).
- Bai Z., Wang L., Liu C., Yang C., Lin G., Liu S., Jia K., Liu X., 2021. Interfacial coordination mediated surface segregation of halloysite nanotubes to construct a high-flux antifouling membrane for oil-water emulsion separation. *J. Membr. Sci.*, 620, 118828. DOI: [10.1016/j.memsci.2020.118828](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118828).
- Boudhani H., Lainé C., Fulchiron R., Cassagnau P., 2007. Rheology and gelation kinetics of PVC plastisols. *Rheol. Acta*, 46, 825–838. DOI: [10.1007/s00397-006-0157-4](https://doi.org/10.1007/s00397-006-0157-4).
- Buruga K., Kalathi J.T., Kim K.H., Ok Y.S., Danil B., 2018. Polystyrene-halloysite nano tube membranes for water purification. *J. Ind. Eng. Chem.*, 61, 169–180. DOI: [10.1016/j.jiec.2017.12.014](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.014).
- Carli L.N., Daitx T.S., Soares G. V., Crespo J.S., Mauler R.S., 2014. The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 87, 311–319. DOI: [10.1016/j.clay.2013.11.032](https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.032).
- Cavallaro G., Grillo I., Gradzielski M., Lazzara G., 2016. Structure of hybrid materials based on halloysite nanotubes filled with anionic surfactants. *J. Phys. Chem. C*, 120, 13492–13502. DOI: [10.1021/acs.jpcc.6b01282](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01282).
- Daraie M., Heravi M.M., Rangraz Y., Besharati Z., 2021. Pd NPs supported on halloysite functionalized with Schiff base as an efficient catalyst for Sonogashira reaction. *Sci. Rep.*, 11, 6223. DOI: [10.1038/s41598-021-85821-2](https://doi.org/10.1038/s41598-021-85821-2).
- De Silva R.T., Soheilmoghaddam M., Goh K.L., Wahit M.U., Hamid S.B.A., Chai S.-P., Pasbakhsh P., 2016. Influence of the processing methods on the properties of poly(lactic acid)/halloysite nanocomposites. *Polym. Compos.*, 37, 861–869. DOI: [10.1002/pc.23244](https://doi.org/10.1002/pc.23244).

- Deng L., Yuan P., Liu D., Du P., Zhou J., Wei Y., Song Y., Liu Y., 2019. Effects of calcination and acid treatment on improving benzene adsorption performance of halloysite. *Appl. Clay Sci.*, 181, 105240. DOI: [10.1016/j.clay.2019.105240](https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105240).
- Deng S., Zhang J., Ye L., Wu J., 2008. Toughening epoxies with halloysite nanotubes. *Polymer*, 49, 5119–5127. DOI: [10.1016/j.polymer.2008.09.027](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.09.027).
- Filice S., Bongiorno C., Libertino S., Compagnini G., Gradon L., Iannazzo D., La Magna A., Scalese S., 2021. Structural characterization and adsorption properties of Dunino raw halloysite mineral for dye removal from water. *Materials*, 14, 3676. DOI: [10.3390/ma14133676](https://doi.org/10.3390/ma14133676).
- Frost R.L., Kristof J., 1997. Intercalation of halloysite: A Raman spectroscopic study. *Clays Clay Miner.*, 45, 551–563. DOI: [10.1346/CCMN.1997.0450407](https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450407).
- Gaaz T.S., Sulong A.B., Kadhum A.A.H., Al-Amiery A.A., Nassir M.H., Jaaz A.H., 2017. The impact of halloysite on the thermo-mechanical properties of polymer composites. *Molecules*, 22, 838. DOI: [10.3390/molecules22050838](https://doi.org/10.3390/molecules22050838).
- Ghadiri M., Chrzanowski W., Rohanizadeh R., 2015. Biomedical applications of cationic clay minerals. *RSC Adv.*, 5, 29467–29481. DOI: [10.1039/C4RA16945J](https://doi.org/10.1039/C4RA16945J).
- Girois S., 1999. Effect of iron compounds (oxide, salt, or complexes) on poly(vinyl chloride) thermal and photochemical stability. *J. Vinyl Add. Tech.*, 5, 218–230. DOI: [10.1002/vnl.10335](https://doi.org/10.1002/vnl.10335).
- Goda E.S., Yoon K.R., El-sayed S.H., Hong S.E., 2018. Halloysite nanotubes as smart flame retardant and economic reinforcing materials: A review. *Thermochim. Acta*, 669, 173–184. DOI: [10.1016/j.tca.2018.09.017](https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.09.017).
- Jiang Y., Wang P., Zheng J., 2017. Use of ionic monomers to prepare halloysite polymer nanocomposites with reinforced mechanical performance. *Appl. Clay Sci.*, 141, 248–256. DOI: [10.1016/j.clay.2017.03.003](https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.003).
- Joussein E., 2016. Geology and mineralogy of nanosized tubular halloysite. *Developments in Clay Science*, 7, 12–48. DOI: [10.1016/B978-0-08-100293-3.00002-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00002-9).
- Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B., 2005. Halloysite clay minerals — a review. *Clay Miner.*, 40, 383–426. DOI: [10.1180/0009855054040180](https://doi.org/10.1180/0009855054040180).
- Klapiszewski Ł., Pawlak F., Tomaszewska J., Jesionowski T., 2015. Preparation and characterization of novel PVC/silica-lignin composites. *Polymers*, 7, 1767–1788. DOI: [10.3390/polym7091482](https://doi.org/10.3390/polym7091482).
- Lazorenko G., Kasprzhitskii A., Yavna V., 2018. Synthesis and structural characterization of betaine- and imidazole-based organoclays. *Chem. Phys. Lett.*, 692, 264–270. DOI: [10.1016/j.cplett.2017.12.054](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.12.054).
- Lee S.Y., Kim S.J., 2002. Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and halloysite. *Appl. Clay Sci.*, 22, 55–63. DOI: [10.1016/S0169-1317\(02\)00113-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00113-8).
- Legocka I., Wierzbicka E., Al-Zahari T.M., Osawaru O., 2013. Influence of halloysite on the structure, thermal and mechanical properties of polyamide 6. *Polimery*, 58, 24–32. DOI: [10.14314/polimery.2013.024](https://doi.org/10.14314/polimery.2013.024).
- Liu C., Luo Y., Jia Z., Li S., Guo B., Jia D., 2012. Structure and properties of poly(vinyl chloride)/halloysite nanotubes nanocomposites. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, 51, 968–981. DOI: [10.1080/00222348.2011.564106](https://doi.org/10.1080/00222348.2011.564106).
- Liu C., Luo Y., Jia Z., Li S., Huang D., Jia D., 2014a. Particle configuration and properties of poly(vinyl chloride)/halloysite nanotubes nanocomposites via in situ suspension polymerization. *Polym. Compos.*, 35, 856–863. DOI: [10.1002/pc.22729](https://doi.org/10.1002/pc.22729).
- Liu C., Luo Y.F., Jia Z.X., Zhong B.C., Li S.Q., Guo B.C., Jia D.M., 2013a. Thermal degradation behaviors of poly(vinyl chloride)/halloysite nanotubes nanocomposites. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, 62, 128–132. DOI: [10.1080/00914037.2011.617328](https://doi.org/10.1080/00914037.2011.617328).
- Liu C., Luo Y.F., Jia Z.X., Zhong B.C., Li S.Q., Guo B.C., Jia D.M., 2011. Enhancement of mechanical properties of poly(vinyl chloride) with polymethyl methacrylate-grafted halloysite nanotube. *eXPRESS Polym. Lett.*, 5, 591–603. DOI: [10.3144/expresspolymlett.2011.58](https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.58).
- Liu M., Jia Z., Jia D., Zhou C., 2014b. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Prog. Polym. Sci.*, 39, 1498–1525. DOI: [10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004).

- Liu M., Zhang Y., Zhou C., 2013b. Nanocomposites of halloysite and polylactide. *Appl. Clay Sci.*, 75–76, 52–59. DOI: [10.1016/j.clay.2013.02.019](https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.019).
- Luo P., Zhang J.S., Zhang B., Wang J.H., Zhao Y.F., Liu J.D., 2011. Preparation and characterization of silane coupling agent modified halloysite for Cr(VI) removal. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 10246–10252. DOI: [10.1021/ie200951n](https://doi.org/10.1021/ie200951n).
- Lutyński M., Sakiewicz P., Lutyńska S., 2019. Characterization of diatomaceous earth and halloysite resources of Poland. *Minerals*, 9, 670. DOI: [10.3390/min9110670](https://doi.org/10.3390/min9110670).
- Lvov Y.M., Shchukin D.G., Möhwald H., Price R.R., 2008. Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents. *ACS Nano*, 2, 814–820. DOI: [10.1021/nn800259q](https://doi.org/10.1021/nn800259q).
- Mengelöglü F., Matuana L.M., 2003. Mechanical properties of extrusion-foamed rigid PVC/wood- flour composites. *J. Vinyl Addit. Technol.*, 9, 26–31. DOI: [10.1002/vnl.10058](https://doi.org/10.1002/vnl.10058).
- Mirowski J., Oliwa R., Oleksy M., Tomaszewska J., Ryszkowska J., Budzik G., 2021. Poly(vinyl chloride) composites with raspberry pomace filler. *Polymers*, 13, 1079. DOI: [10.3390/polym13071079](https://doi.org/10.3390/polym13071079).
- Mondragón M., Roblero-Linares Y.S., Sánchez –Espíndola M.E., Zendejas-Leal B.E., 2009. Rigid poly(vinyl chloride) / halloysite nanocomposites, In: Laudon M., Romanowicz B. (Eds.), *NSTI Nanotech 2009 Proceedings*, Vol. 3: Nanotechnology 2009, 482–484.
- Nakamura R., Netravali A.N., Morgan A.B., Nyden M.R., Gilman J.W., 2012. Effect of halloysite nanotubes on mechanical properties and flammability of soy protein based green composites. *Fire Mater.*, 37, 75–90. DOI: [10.1002/fam.2113](https://doi.org/10.1002/fam.2113).
- Pajdak A., Skoczylas N., Szymanek A., Lutyński M., Sakiewicz P., 2020. Sorption of CO₂ and CH₄ on raw and calcined halloysite-structural and pore characterization study. *Materials*, 13, 917. DOI: [10.3390/ma13040917](https://doi.org/10.3390/ma13040917).
- Pasbakhsh P., Churchman G.J., Keeling J.L., 2013. Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers. *Appl. Clay Sci.*, 74, 47–57. DOI: [10.1016/j.clay.2012.06.014](https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.06.014).
- Pasbakhsh P., Ismail H., Ahmad Fauzi M.N., Bakar A.A., 2010a. EPDM/modified halloysite nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 48, 405–413. DOI: [10.1016/j.clay.2010.01.015](https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.01.015).
- Pasbakhsh P., Ismail H., M.N., Ahmad Fauzi M.N., Bakar A.A., 2010b. Halloysite nanotubes as a novel nanofiller for polymer nanocomposites. *Extended Abstracts – 21st Australian Clay Minerals Conference – Brisbane, August 2010*. 93–96.
- Shubbar S.D.A., 2011. The effect of shear on the properties of rigid PVC. *J. Eng.*, 17, 1567–1575.
- Sikora J.W., Gajdoš I., Puzska A., 2019. Polyethylene-matrix composites with halloysite nanotubes with enhanced physical/thermal properties. *Polymers*, 11, 787. DOI: [10.3390/polym11050787](https://doi.org/10.3390/polym11050787).
- Stoch L., Dyjor S., Kalmus S., Sikora W., 1977. *Zwierzelniny bazaltowe Dolnego Śląska*. Prace Mineralogiczne, 56. Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław.
- Sun P., Liu G., Lv D., Dong X., Wu J., Wang D., 2015. Effective activation of halloysite nanotubes by piranha solution for amine modification via silane coupling chemistry. *RSC Adv.*, 5, 52916–52925. DOI: [10.1039/c5ra04444h](https://doi.org/10.1039/c5ra04444h).
- Tan D., Yuan P., Liu D., Du P., 2016. Surface modifications of halloysite. *Developments in Clay Science*, 7, 167–201. DOI: [10.1016/B978-0-08-100293-3.00008-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00008-X).
- Tironi A., Cravero F., Scian A.N., Irassar E.F., 2017. Pozzolanic activity of calcined halloysite-rich kaolinitic clays. *Appl. Clay Sci.*, 147, 11–18. DOI: [10.1016/j.clay.2017.07.018](https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.018).
- Tomaszewska J., Kłapiszewski Ł., Skórczewska K., Szalaty T.J., Jesionowski T., 2017. Advanced organic-inorganic hybrid fillers as functional additives for poly(vinyl chloride). *Polimery*, 62, 19–26. DOI: [10.14314/polimery.2017.019](https://doi.org/10.14314/polimery.2017.019).
- Tomaszewska J., Sterzyński T., Piszczek K., 2007. Rigid poly(vinyl chloride) gelation in a brabender measuring mixer. III. Transformation in the torque maximum. *J. Appl. Polym. Sci.*, 106, 3158–3164. DOI: [10.1002/app.26754](https://doi.org/10.1002/app.26754).
- Yin B., Hakkarainen M., 2011. Core-shell nanoparticle-plasticizers for design of high-performance polymeric materials with improved stiffness and toughness. *J. Mater. Chem.*, 21, 8670–8677. DOI: [10.1039/c1jm10624d](https://doi.org/10.1039/c1jm10624d).

- Yuan P., Southon P.D., Liu Z., Green M.E.R., Hook J.M., Antill S.J., Kepert C.J., 2008. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane. *J. Phys. Chem. C*, 112, 15742–15751. DOI: [10.1021/jp805657t](https://doi.org/10.1021/jp805657t).
- Yuan P., Tan D., Annabi-Bergaya F., Yan W., Fan M., Liu D., He H., 2012. Changes in structure, morphology, porosity, and surface activity of mesoporous halloysite nanotubes under heating. *Clays Clay Miner.*, 60, 561–573. DOI: [10.1346/CCMN.2012.0600602](https://doi.org/10.1346/CCMN.2012.0600602).
- Zahidah K.A., Kakooei S., Ismail M.C., Raja P.B., 2017. Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application: A review. *Prog. Org. Coat.*, 111, 175–185. DOI: [10.1016/j.porgcoat.2017.05.018](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.05.018).
- Zhang A., Zhang Y., Zhu Z., 2019. Thermal properties of Halloysite nanotubes (HNTs) intercalation complexes – A review. *E3S Web Conf.*, 131, 01055. DOI: [10.1051/e3sconf/201913101055](https://doi.org/10.1051/e3sconf/201913101055).
- Zhang A.B., Pan L., Zhang H.Y., Liu S.T., Ye Y., Xia M.S., Chen X.G., 2012. Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite. *Colloids Surf., A*, 396, 182–188. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2011.12.067](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.067).
- Zhang B., Guo H., Yuan P., Li Y., Wang Q., Deng L., Liu D., 2020a. Geopolymerization of halloysite via alkali-activation: Dependence of microstructures on precalcination. *Appl. Clay Sci.*, 185, 105375. DOI: [10.1016/j.clay.2019.105375](https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105375).
- Zhang Y., Li Y., Zhang Y., 2020b. Preparation and intercalation structure model of halloysite-stearic acid intercalation compound. *Appl. Clay Sci.*, 187, 105451. DOI: [10.1016/j.clay.2020.105451](https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105451).
- Zhao L., Zhang Y., Miao Y., Nie L., 2016. Controlled synthesis, characterization and application of hydrophobic calcium carbonate nanoparticles in PVC. *Powder Technol.*, 288, 184–190. DOI: [10.1016/j.powtec.2015.11.001](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.11.001).

Received 03 April 2022

Received in revised form 12 August 2022

Accepted 06 September 2022

Publikacja [P2]

Preparation, Characterization and Tailoring Properties of Poly(Vinyl Chloride) Composites
with the Addition of Functional Halloysite–Lignin Hybrid Materials

Article

Preparation, Characterization and Tailoring Properties of Poly(Vinyl Chloride) Composites with the Addition of Functional Halloysite–Lignin Hybrid Materials

Jolanta Tomaszewska ^{1,*}, Martina Wieczorek ¹, Katarzyna Skórczewska ¹, Izabela Klapiszewska ², Krzysztof Lewandowski ¹ and Łukasz Klapiszewski ^{3,*}

¹ Faculty of Chemical Technology and Engineering, Bydgoszcz University of Science and Technology, PL-85326 Bydgoszcz, Poland

² Faculty of Civil and Transport Engineering, Poznan University of Technology, PL-60965 Poznan, Poland

³ Faculty of Chemical Technology, Poznan University of Technology, PL-60965 Poznan, Poland

* Correspondence: jolanta.tomaszewska@pbs.edu.pl (J.T.); lukasz.klapiszewski@put.poznan.pl (Ł.K.)

Abstract: In this article, halloysite–lignin hybrid materials (HL) were designed and obtained. The weak hydrogen bonds found between the components were determined based on Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), proving the achievement of class I hybrid systems. The HL systems were characterized by very good thermal stability and relatively good homogeneity, which increased as the proportion of the inorganic part increased. This was confirmed by analyzing scanning electron microscope (SEM) images and assessing particle size distributions and polydispersity indexes. Processing rigid poly(vinyl chloride) (PVC) with HL systems with a content of up to 10 wt% in a Brabender torque rheometer allowed us to obtain composites with a relatively homogeneous structure confirmed by SEM observations; simultaneously, a reduction in the fusion time was noted. An improvement in PVC thermal stability of approximately 40 °C for composites with HL with a ratio of 1:5 wt/wt was noted. Regardless of the concentration of the HL system, PVC composites exhibited inconsiderably higher Young's modulus, but the incorporation of 2.5 wt% of fillers increased Charpy impact strength by 5–8 kJ/m² and doubled elongation at break. This study demonstrated that favorable mechanical properties of PVC composites can be achieved, especially with an HL system with a ratio of 5:1 wt/wt.

Keywords: poly(vinyl chloride); halloysite–lignin hybrid fillers; structural and physicochemical characteristics; thermal and mechanical properties



Citation: Tomaszewska, J.; Wieczorek, M.; Skórczewska, K.; Klapiszewska, I.; Lewandowski, K.; Klapiszewski, Ł. Preparation, Characterization and Tailoring Properties of Poly(Vinyl Chloride) Composites with the Addition of Functional Halloysite–Lignin Hybrid Materials. *Materials* **2022**, *15*, 8102. <https://doi.org/10.3390/ma15228102>

Academic Editor: Mahmoud Nasrollahzadeh

Received: 18 October 2022

Accepted: 12 November 2022

Published: 16 November 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

PVC has become one of the major commodity thermoplastics, with a global world market of approximately 38 million tonnes in 2020 [1]. Due to favorable properties, such as good mechanical strength, fire retardant properties, chemical and environmental resistance, widely developed processing capabilities, relatively low price, as well as susceptibility to modification of properties, PVC is widely used in various applications such as building products (including window frames and other profiles), piping (including water and sewerage pipes), packaging, insulation and sheathing for low voltage power supplies, automotive applications and medical products [2–4]. To modify the properties of PVC for specific applications, a wide assortment of additives are used, including heat and UV stabilizers, plasticizers, processing aids, impact modifiers, lubricants and fillers [4]. The latter include widely employed fillers of natural origin, both organic and inorganic, the employment of which allows for the production of environmentally friendly natural composites [5–13], whereby the influence of these fillers on the processing, mechanical and thermal properties of PVC depends on many factors, including their origin, form, particle

size, concentration in the polymer matrix, as well as modification of filler surface and used coupling agents [11–13].

Applications of lignocellulosic materials, including wood fiber and wood flour [14–20], as well as agricultural residues [21,22] for the manufacture of PVC matrix composites, have also been described in the literature. Because of its renewable and biodegradable nature and favorable properties such as high availability, low weight, reinforcing capability, as well as antimicrobial and antioxidant, lignin is one of the materials with the highest application potential for the development of novel polymer composite materials [23,24] including those based on PVC [25–27]. Furthermore, lignin is the second most abundant natural polymer, preceded only by cellulose [23,24]. In addition to the use of lignin in the development of composite materials, other industrial applications of this biopolymer are very important, such as flame retardants, dispersants, surfactant formulations, seed coatings, wood adhesives, etc. [28–31].

According to Feldman and Banu [25], the intermolecular interactions between the polymer and lignin in rigid PVC blends can take place only at low lignin concentrations (up to 10 parts) due to the tendency of lignin to agglomerate at high loadings. Moreover, based on the results of mechanical tests and SEM observations of plasticized copolymer (vinyl chloride-vinyl acetate) filled with a hardwood organosol lignin, it was stated that specific plasticizers could dissociate part of the H-bonds present in lignin, thus creating possibilities of interaction with other polar polymers by intermolecular bonds. Liu et al. reported that the addition of lignin up to 30 phr into plastified copolymer by 20 phr of dioctyl phthalate PVC blend changes the rheological properties during kneading in a Haake mixer because the rigidity of lignin particles leads to more intensive shearing in the system. The mechanical properties of the blends were noted as being worse than that of neat PVC; however, these properties, especially toughness, were improved after lignin was treated with poly(ethyl acrylate-co-maleic anhydride) [26]. In related work, Yong et al. noted the possibility of using lignin to improve the hydrophilicity and antifouling properties of PVC membranes. Based on the results of SEM, XRD (X-ray diffraction) and DSC (differential scanning calorimetry) analyses, they concluded that PVC is compatible with lignin and homogeneous PVC/lignin sol can be formed to prepare membranes via the phase inversion method [27].

Although lignin-based hybrid materials are increasingly being used to modify polymers [32–36], the applications of such functional hybrid materials as fillers for the production of PVC composites are not widely reported in the available literature [37–43]. The influence of modified materials with a surfactant layered double hydroxide (LDH) and halloysite nanotube (HNT) on the thermal properties of PVC composites with reed flour was described by Dahmardeh Ghalehno et al. [37]. They found improvement in the thermal stability and an increase in the crystallization temperature and melting temperature of the composites through the addition of both types of nanoclays. In terms of improving combustion properties, i.e., increase in time to ignition and limiting oxygen index values, HNT was more effective compared to LDH.

The authors of the study [41–43] investigated the influence of lignin (L) combined with 3.5 μm silica (S), as well as eco-friendly magnesium hydroxide–lignin ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) hybrid material on the properties of unplasticized PVC. It should be stated that it is possible to obtain a PVC composite containing up to 10 wt% of both types of hybrid fillers using a melt processing method with homogeneous dispersion of filler in the matrix. The presence of fillers contributes to the favorable processing and performance properties of the composites, in particular, to increase the Vicat softening temperature (VST) and to facilitate the improvement of the thermal stability. This is an important parameter due to the possibility of safely producing materials by conventional processing methods. Moreover, both PVC/S–L and PVC/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ –L composites exhibited a higher Young's modulus than neat PVC, without a notable reduction in tensile strength. Additionally, the introduction of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ –L system into the PVC matrix caused an increase in the oxygen index [43].

Due to the beneficial effect of lignin-based functional hybrid fillers on the processing, structural, thermal and mechanical properties of unplasticized PVC matrix composites that we demonstrated in our earlier works [41–43], and given the growing demand in the plastics market for eco-friendly materials based on available mineral and plant materials, further research into the development of a new hybrid filler as a filler for a large-volume polymer such as PVC is warranted. The use of halloysite as the second component of this filler in the present study is due to its high availability and unique structure and properties, which makes it a widely used filler for polymeric plastics, including PVC, positively affecting their thermal and mechanical properties [44–55].

The literature also describes the use of halloysite for the production of biocomposite films with cellulose fibers [56] and as a component of hybrid fillers in a system with cellulose used to improve the properties of epoxy nanocomposite coatings [57,58], vinyl-ester composites [59] and phenolic foams with beneficial thermal insulation and flame retardancy [60]. Krishnaiah et al. showed that chemical surface modification of both sisal fibers and halloysite nanotubes leads to higher values of tensile strength and modulus by 55% and 50%, respectively, as well as higher dynamic moduli compared to that of pure PP. Additionally, an improvement in thermal stability by 60 °C for the composites containing surface-treated hybrid fillers was found [61].

Previous research and the conclusions drawn from them, as well as the analysis of the available literature, prompted the authors of this work to design and obtain innovative halloysite–lignin hybrid materials and then use them as poly(vinyl chloride) fillers. The authors believe that there are no such systems in the current literature on the subject. The obtained products were subjected to a wide range of measuring activities, ranging from determining the most important physicochemical and dispersion-microstructural properties of fillers to the evaluation of polymer composites (processing properties, evaluation of thermal stability, mechanical properties and structural evaluation).

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Halloysite nanoclay ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), with a molecular weight equal to 294.19 g/mol and the CAS number: 1332-58-7, was purchased from Merck, Darmstadt, Germany, and kraft lignin purchased from Merck, Darmstadt, Germany (average $M_w \sim 10,000$ g/mol, CAS number: 8068-05-1) were used in these studies as fillers.

The rigid PVC dry blend is composed of a suspension of PVC S-61 Neralit (Spolana Anwil Group, Neratovice, Czech Republic) 100 phr and organotin stabilizer Patstab 2310 (Patcham, Goor, The Netherlands) 4 phr, and 1 phr Naftolube FTP paraffin wax (Chemson, Arnoldstein, Austria) was employed as the matrix for the composites. Stabilizer and paraffin wax were the only added components in order to minimize the influence of additives on processing properties.

2.2. Preparation of Halloysite–Lignin Materials

The halloysite–lignin materials were obtained using a mechanical method. This method is environmentally friendly and does not require harmful and dangerous additional compounds.

In the first stage, a given amount of the inorganic component, halloysite, was placed in an RM100 mortar grinder (Retsch GmbH, Haan, Germany) with an appropriate amount of lignin. The process of grinding the ingredients with simultaneous mixing was carried out for 1 h. The system was then transferred to a high-energy planetary ball mill (Pulverisette 6 Classic Line, Fritsch GmbH, Amberg, Germany) for intensive milling and mechanical alloying of the powder materials. The use of both devices served to achieve the best possible homogeneity of the final product and to obtain a class I hybrid system by creating appropriate interactions, mainly of a physical nature, between the component. The final products in the form of halloysite–lignin materials were produced at three different ratios: (i) 1 part by weight of halloysite per 5 parts by weight of lignin (H1L5); (ii) 1 part by weight

of halloysite per 1 part by weight of lignin (H1L1) and (iii) 5 parts by weight halloysite per 1 part by weight of lignin (H5L1).

2.3. Characteristics of Halloysite–Lignin Materials

The morphology and microstructure of the powder materials were analyzed using photomicrographs obtained with a Tescan VEGA3 scanning electron microscope (SEM) (Tescan Orsay Holding a.s., Brno, Czech Republic).

Particle size distribution analysis was examined by utilizing the Zetasizer Nano ZS apparatus (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK) according to the non-invasive back scattering method. This method measures particles from 0.6 to 6000 nm. As part of our work, the particle size distribution was assessed in isopropanol as a dissolution medium.

To determine the presence of functional groups in the structure of pristine components (halloysite and lignin) and in the obtained hybrid materials, samples were subjected to Fourier transform infrared spectroscopy. FTIR spectra were obtained using a Vertex 70 spectrometer (Bruker Optics GmbH & Co. KG, Ettlingen, Germany). Materials were analyzed in the form of KBr tablets, prepared by mixing 250 mg of anhydrous KBr and 1 mg of the analyzed substance under a pressure of 10 MPa. The FTIR analysis was performed at a resolution of 0.5 cm^{-1} in a wavenumber range of $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ (number of scans: 64).

A Jupiter STA449 F3 apparatus (Netzsch, Selb, Germany) was used to perform thermogravimetric analysis (TGA). In the tests, 10 mg samples were placed in an Al_2O_3 crucible, then heated in a nitrogen atmosphere at a rate of $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, from $30\text{ }^\circ\text{C}$ to $1000\text{ }^\circ\text{C}$, with a gas flow rate of $40\text{ cm}^3/\text{min}$.

A Zetasizer Nano ZS apparatus (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK) was employed to measure the zeta potential, which, through measurement of electrophoretic mobility via laser Doppler velocity (LDV), enables the calculation of the zeta potential using the Henry equation. The measurement took place in the pH range from 2 to 10, in the presence of 0.001 M NaCl electrolyte, which allowed the determination of the electrokinetic curves. The measurement was carried out three times, and the final value was the average value. The mean standard error of the zeta potential measurement was $\pm 2\text{ mV}$, while the pH measurement error was ± 0.1 .

2.4. Preparation of PVC/Halloysite–Lignin Polymer Composites

Poly(vinyl chloride) composites with hybrid fillers and raw halloysite and lignin were obtained by mixing in a molten state. In the first stage, PVC compounds with fillers previously dried for 3 h at the temperature of $105\text{ }^\circ\text{C}$ were prepared by mixing with a high-shear mixer. Afterwards, the compounds were processed by kneading using the FDO 234H type Brabender plastographometer (Brabender GmbH & Co. KG, Duisburg, Germany) with a temperature of chamber wall of $190\text{ }^\circ\text{C}$; a rotational blade speed of 30 rpm and friction of 1:1.5 were also employed. The charge weight was 60 g in each case. Kneading was performed for 10 min. The unfilled PVC dry blend was processed under similar conditions as the reference sample.

The processed materials were ground in a milling grinder of the authors' own design, and the resulting ground material was pressed at the temperature of $190\text{ }^\circ\text{C}$ under a maximum working pressure of 150 bar. The obtained 2 and 4 mm thick molded pieces were used to cut out specimens for mechanical testing (tensile test, impact strength and hardness) and thermal measurements (Vicat softening temperature) using a Seron 6090 numerical milling plotter (Seron, Stalowa Wola, Poland). The compositions of the PVC mixtures and their abbreviations are presented in Table 1.

Table 1. Compositions of the PVC-based composites.

Sample Name	Filler Type	Filler Content, wt. %
PVC		
PVC/2.5H	halloysite	2.5
PVC/5H		5
PVC/7.5H		7.5
PVC/10H		10
PVC/2.5L	lignin	2.5
PVC/5L		5
PVC/7.5L		7.5
PVC/10L		10
PVC/2.5H1L5	halloysite–lignin (1:5 wt/wt)	2.5
PVC/5H1L5		5
PVC/7.5H1L5		7.5
PVC/10H1L5		10
PVC/2.5H1L1	halloysite–lignin (1:1 wt/wt)	2.5
PVC/5H1L1		5
PVC/7.5H1L1		7.5
PVC/10H1L1		10
PVC/2.5H5L1	halloysite–lignin (5:1 wt/wt)	2.5
PVC/5H5L1		5
PVC/7.5H5L1		7.5
PVC/10H5L1		10

2.5. Characteristics of PVC/Halloysite–Lignin Composites

2.5.1. Processing Properties

During the kneading of the compounds, the changes in the torque of the rotors as a function of time were recorded. Based on the obtained plastograms, values characterizing the processing properties were determined, namely: the maximum value of the torque (M_X), the time of its attainment (t_X), as well as torque at the end stage of kneading (M_E).

2.5.2. Thermal Properties

The thermal stability of PVC composites was determined by the Congo red test and thermogravimetric analysis (TGA). The thermal stability test using the Congo red method was carried out according to the ISO 182-1:1990 standard [62] at 200 °C. The TGA measurements were performed using an analyzer TG 209 F3 (Netzsch, Selb, Germany) in an open ceramic crucible, operating at a scanning rate of 10 °C/min, in the temperature range from 30 °C to 700 °C under a nitrogen-protective atmosphere. For every composition, three TGA measurement procedures were repeated. The temperature of 1%, 5%, 10% and 50% weight loss, labeled, respectively, as $T_{1\%}$, $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ and $T_{50\%}$, as well as residual mass after decomposition at 700 °C (RM), were analyzed. The Vicat softening temperature tests were carried out on samples with dimensions of 10 mm × 10 mm × 4 mm according to the ISO 306: 2006 standard [63] by employing an RV-300A HDT&Vicat Tester (Jinan, Shandong, China). For every sample type, the measurements were carried out in triplicate.

2.5.3. Mechanical Properties

The static tensile test was performed with a Zwick Roell Z010 universal testing machine (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Germany) according to ISO 527-1, using type 1BA samples [64]. The test was carried out at room temperature and at a tensile rate of 1 mm/min in the range of modulus of elasticity determination and then of 5 mm/min. Modulus of elasticity (E_t), stress at yield (σ_Y), tensile strength (σ_M) and strain at break (ϵ_B) were determined. The measurements were carried out for 10 samples of each material.

The Charpy impact strength without notch was tested by means of a HIT5P device from Zwick Roell (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Germany), according to the PN-ISO 179-1 standard [65].

Dynamic mechanical properties were analyzed through an Artemis DMA 242 D Netzsch apparatus in torsion mode, operating at a frequency of 1 Hz, at a heating rate of 2 °C/min within the range of temperature between 25 °C and 100 °C. Storage modulus (E') and loss factor ($\tan\delta$) were determined. The temperature by which the loss factor reveals the maximum value was taken as the glass transition temperature.

2.5.4. Microscope Observations

To determine the composite structure, observations of PVC composites with 1 wt% of filler were carried out by means of scanning electron microscopy using a Tescan VEGA3 (Tescan Orsay Holding a.s., Brno, Czech Republic).

3. Results and Discussion

3.1. Characteristics of Halloysite–Lignin Materials

3.1.1. Particle Size Distribution and Microscope Observations

As part of this article, the microstructural, dispersion and physicochemical properties were assessed. Figure 1 presents SEM images of the produced halloysite–lignin hybrid systems and pristine components (lignin and halloysite). In addition, Table 2 shows the particle size distributions for the analyzed products and the corresponding polydispersity indexes (Pdl).

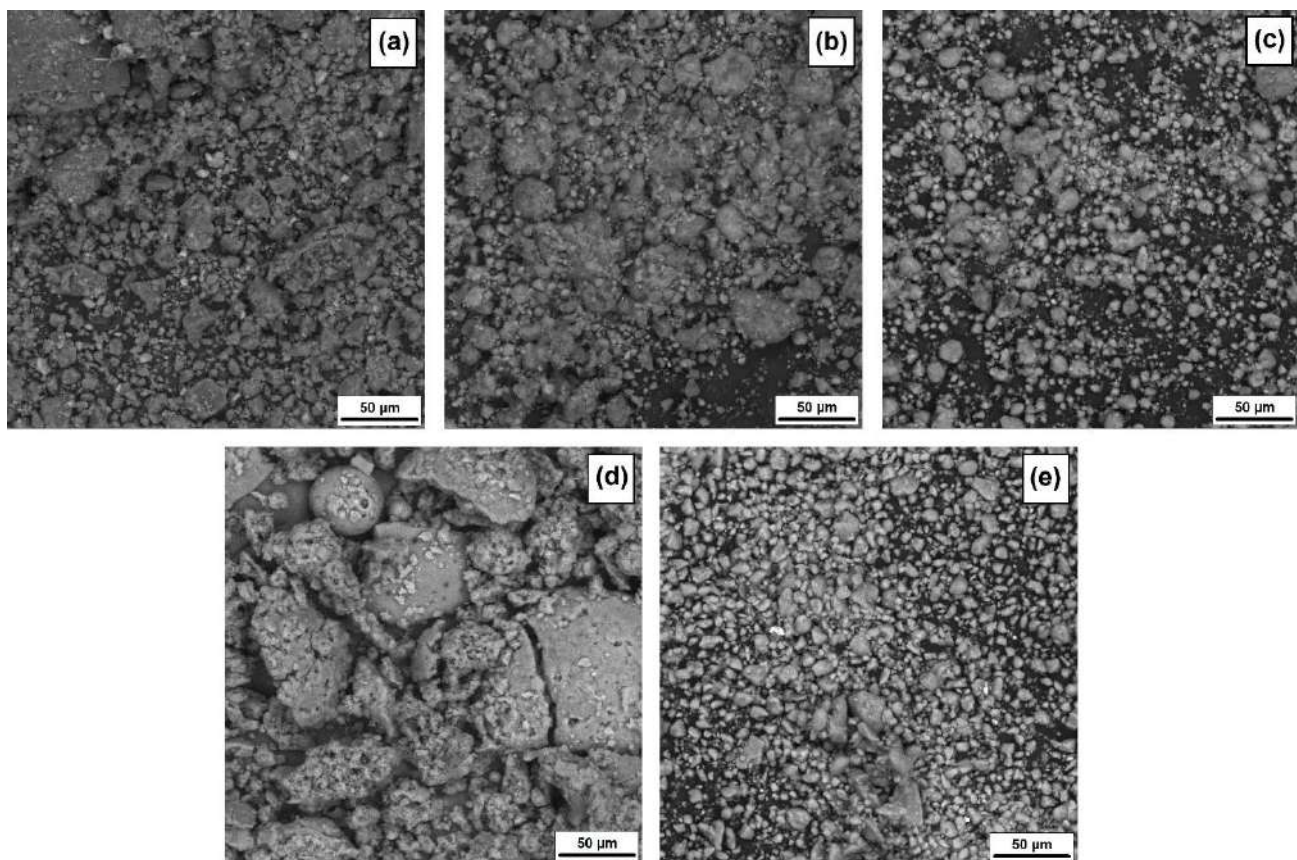


Figure 1. SEM images of halloysite–lignin hybrid materials: 1:5 wt/wt (a), 1:1 wt/wt (b) and 5:1 wt/wt (c) and pristine components lignin (d) and halloysite (e).

Table 2. Particle size distributions and polydispersity indexes for halloysite–lignin hybrid materials and pristine components (lignin and halloysite).

Sample	Particle Size Distribution (nm)	Polydispersity Index
Halloysite–lignin (1:5 wt/wt)	142–459	0.218
Halloysite–lignin (1:1 wt/wt)	106–615	0.377
Halloysite–lignin (5:1 wt/wt)	91–459; 1281–1990	0.452
Lignin	164–342; 459–6439	0.988
Halloysite	68–396; 1281–3580	0.654

Based on the SEM images (see Figure 1), it can be concluded that the obtained hybrid systems are characterized by relatively good homogeneity. In individual hybrids, one can see the presence of single primary particles of nanometric size (which was additionally confirmed by examining the particle size distributions, see Table 2), which tend to form aggregates and, consequently, agglomerates. This tendency is visible as the ratio of the relevant components increases, which can be clearly seen based on the SEM images and the results presented in Table 2.

The widest particle size distribution (164–342 nm and 459–6439 nm), and thus the lowest homogeneity (PdI = 0.988), is characteristic of a pristine lignin sample. Additionally, lignin, as a result of intensive grinding in a ball mill, created secondary agglomerates that are clearly visible in the SEM microphotography (see Figure 1d). Halloysite, although much more homogeneous, also tends to form larger particle clusters (see Figure 1e and Table 1).

Earlier research conducted by our research group on other hybrid materials has already confirmed the conclusions and tendencies mentioned above [32–36].

3.1.2. FTIR Spectroscopy

Based on the analysis of FTIR spectra, characteristic functional groups for the components (lignin and halloysite) and the obtained hybrid materials were identified. Figure 2a presents FTIR spectra for lignin, halloysite and halloysite–lignin systems with different ratios of individual components.

The spectrum of halloysite is characterized by vibration ranges from its octahedral and tetrahedral layers. Based on the analysis of the obtained spectrum, it can be concluded that at the maximum wavenumbers of 3695 cm^{-1} and 3622 cm^{-1} , vibrations of the hydroxyl groups present on the surface of the octahedral layer occur. Vibrations in the range of ~ 1300 – 1100 cm^{-1} are vibrations of the tetrahedral aluminosilicate layer. In turn, the band originating from the bending vibrations of Si–O–Si bonds in the plane occurs in the range of 1080– 1000 cm^{-1} . Moreover, the maximums at 910 cm^{-1} and 560 cm^{-1} correspond to the tensile vibrations of Si–O–Al bonds, and the maximums of 750 cm^{-1} and 680 cm^{-1} do so to the vibrations of Si–O bonds [51,66,67].

Figure 2a also shows the spectrum of pristine lignin. The spectrum shows the presence of the following bands: O–H stretching vibrations bands (phenolic –OH + aliphatic –OH) in the range of 3600– 3200 cm^{-1} and C–H stretching vibrations in the range of 2960– 2920 cm^{-1} ($\text{CH}_3 + \text{CH}_2$) and 2850– 2840 cm^{-1} (OCH_3). The wider band in the range of 1710– 1550 cm^{-1} results from the overlapping of consecutively unbound and bound bonds of stretching vibrations of the carbonyl group C=O at wavenumber 1610 cm^{-1} and successively 1508 cm^{-1} and 1458 cm^{-1} , and of stretching vibrations of C–C bonds of the aromatic skeleton. In the case of the lignin FTIR spectrum analysis, the bands with the maximum intensity for the wavenumbers, respectively, 1370 cm^{-1} , 1255 cm^{-1} and 1225 cm^{-1} , corresponding to the stretching vibrations of the C–O, C–O(H) + C–O(Ar) bonds, are also important. The presence of C–O–C ether bonds is indicated by the band of stretching vibrations at the wavenumber of 1045 cm^{-1} . The last group of significantly characteristic lignin bands are bands in the plane of deformation Ar C–H (1140 cm^{-1}) and outside the plane Ar C–H (bands with a wavenumber below 1000 cm^{-1} , including 852 cm^{-1} , 814 cm^{-1} and 790 cm^{-1}). All data relating to the FTIR analysis of pristine lignin is consistent with the available literature [32–36,42,43].

In the case of the spectra of hybrid fillers (see Figure 2a), maxima characteristics for pristine components, i.e., lignin and halloysite, can be observed. Additionally, slight shifts of the maxima of individual bands of characteristic groups can be noticed, related to the weak physical interactions between the components. This allows us to conclude the creation of class I hybrid material. We came to similar conclusions when analyzing other hybrid materials described in previous articles [32–36,42,43].

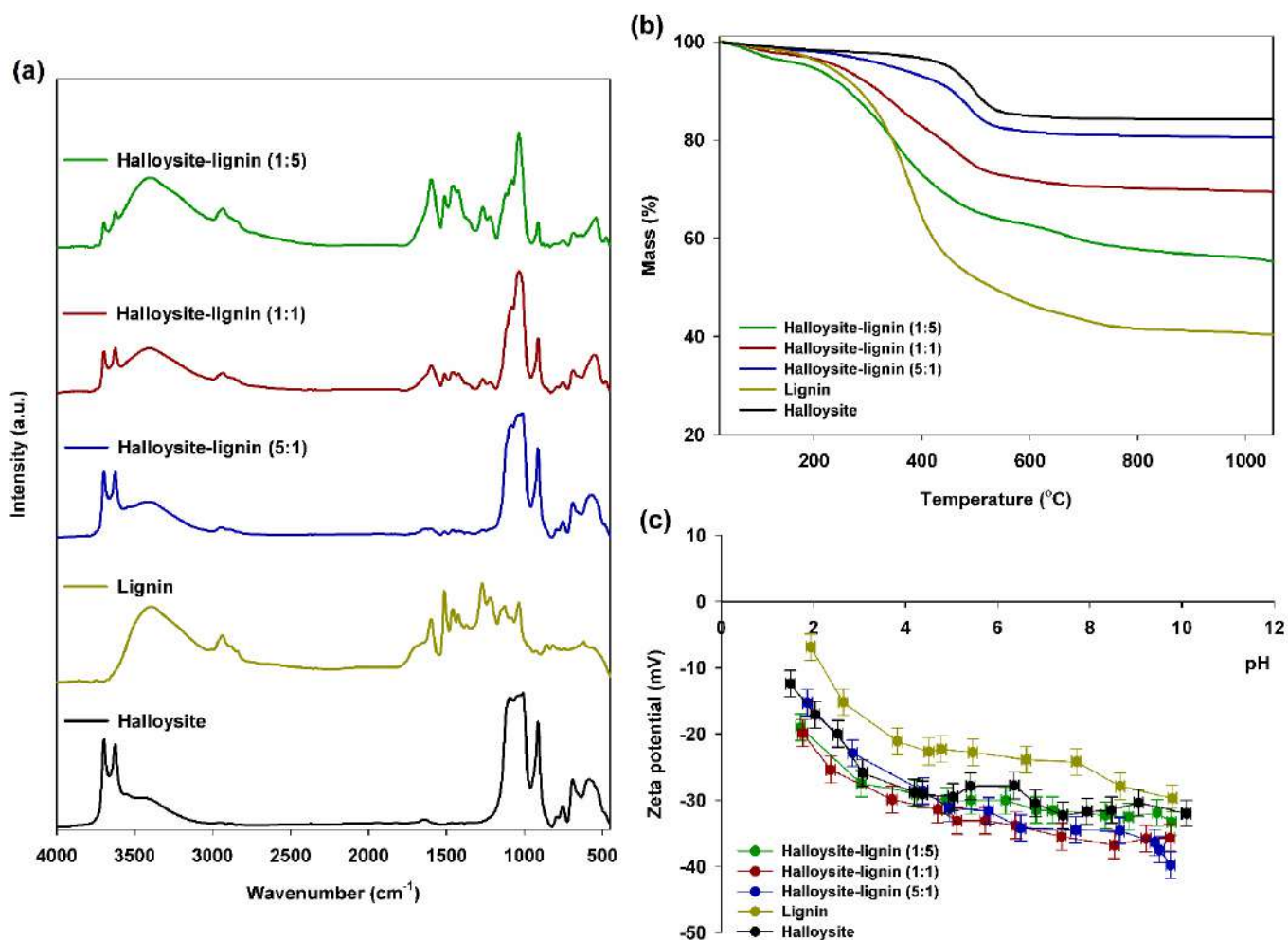


Figure 2. FTIR spectra (a), TGA curves (b) and zeta potential versus pH (c) of halloysite–lignin hybrid materials and pristine components.

3.1.3. TGA Analysis

As part of the characteristics of the manufactured products, thermogravimetric curves of hybrid fillers and pristine components were determined (see Figure 2b).

The TGA curve for halloysite shows a gradual decrease observed at 30–400 °C. This is related to the dehydration process and the gradual loss of water between the layers of the halloysite. Another strong decrease visible in the temperature range 400–600 °C indicates dehydroxylation of AlOH, which is consistent with the dehydroxylation temperature of halloysite, occurring at approximately 450–600 °C.

Figure 2b also shows the thermogravimetric curve determined for lignin. The first stage, associated with a slight 10% weight loss (in the temperature range of 25–210 °C), is mainly related to the local elimination of water bound on the lignin surface. The second step of high weight loss of approximately 35% in the temperature range of 200–600 °C is related to the complicated thermal decomposition of the compound, including the formation of new bonds as a result of the cross-linking reactions taking place. Thermal treatment above 600 °C (up to 1000 °C) in the third stage is associated with molecule fragmentation as a

result of unclear and uncontrolled reactions. These data are in line with those of previously published articles [32–36,42].

When assessing the thermal stability of halloysite–lignin hybrid fillers, it can be concluded that the thermal stability of the final product decreases with increasing biopolymer content. In the initial temperature range (processing range), the changes are not that visible, but above approximately 200 °C, these changes are very significant. For the halloysite–lignin hybrid material (1:5 wt/wt), the weight loss is 41%, for a product with a component ratio of 1:1 wt/wt, this loss is 30%, while for the hybrid system with 5:1 wt/wt, this loss is 19%.

The favorable results obtained at this stage of the research demonstrate that halloysite–lignin hybrid materials can be successfully used as a new generation of environmentally friendly and relatively cheap polymer fillers.

3.1.4. Zeta Potential Analysis

In order to determine the electrokinetic stability of the products used, the zeta potential of the tested fillers was assessed. Figure 2c shows the dependence of the zeta potential on the pH value in the range of 2–10. We found that halloysite and halloysite–lignin hybrid materials show good electrokinetic stability for $\text{pH} > 3$, while lignin reveals this for $\text{pH} > 4$. Additionally, as can be seen based on the obtained test results presented in Figure 2c, a decrease in the electrokinetic potential for all materials was observed with the increase in the alkaline character.

Based on the conducted research, it can therefore be unequivocally concluded that the share of halloysite in the hybrid material improves the electrokinetic stability of the designed and manufactured hybrid fillers. We obtained analogous results in our previous work by testing hybrid fillers combining silica with lignin [35,36,68] or zinc oxide with lignin [33,34].

3.2. Characteristics of PVC/Halloysite–Lignin Composites

3.2.1. Processing Properties

During the processing of PVC in a molten state, PVC grains transform into the compact form of the final product through heat, pressure and shearing. This transformation is called ‘PVC gelation’ and consists of the gradual disintegration of PVC grains, their plasticization and fusion. To characterize the progress in PVC gelation, torque measurements during kneading in a Brabender rheometer chamber were undertaken and recorded in the form of plastograms [22,69].

The study analyzed the characteristic values of torque read out from plastograms. We measured maximum torque at the gelation point (M_X), also called ‘fusion’ or ‘gelation torque’, torque at the end stage of kneading (M_E), as well as time to reach maximum torque (t_X) so-called ‘gelation’ or ‘fusion time’ [38] (see Figure 3a–c). The course of torque dependence on kneading time of PVC and PVC composites with 10 wt% content of all types of fillers, shown in Figure 4, is characteristic of the processing of unplasticized PVC. The occurrence of the maximum value of torque is related to the gelation effect and is indicative of correctly selected processing conditions [22,69].

The value of the maximum torque of kneaded mixtures of PVC with hybrid fillers, regardless of the proportions of the two components of the hybrid filler, i.e., lignin and halloysite, and with lignin alone, is similar to, or lower by a maximum of approximately 5 Nm, compared to the M_X value of unfilled PVC of 40 Nm (see Figure 3a). The effect of lowering the M_X value compared to PVC is particularly evident when the content of the L and HL fillers is 2.5 wt%; a further increase in their concentration up to 10 wt% results in a slight increase in M_X , with practically all cases not exceeding the M_X value of unfilled PVC. A similar trend was observed for PVC blends containing halloysite, but the introduction of 7.5 wt% and 10 wt% of this filler resulted in approximately 3 and 6 Nm higher torque, respectively, compared to unmodified PVC.

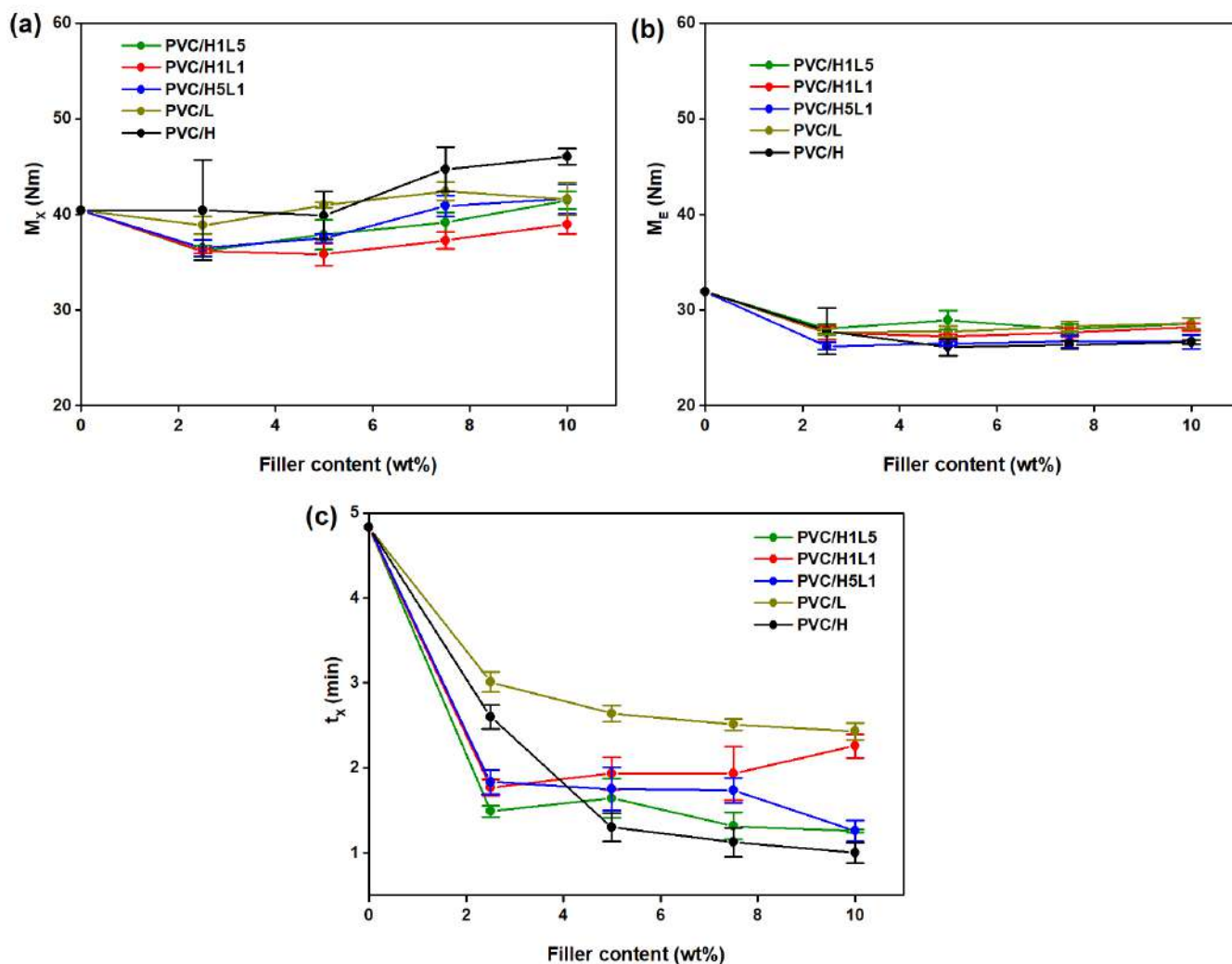


Figure 3. The fusion properties of the PVC composites: (a) maximum value of torque (M_x), (b) values of torque at the end point of plastograms (M_E) and (c) time required to reach the M_x (t_x), as a function of filler content.

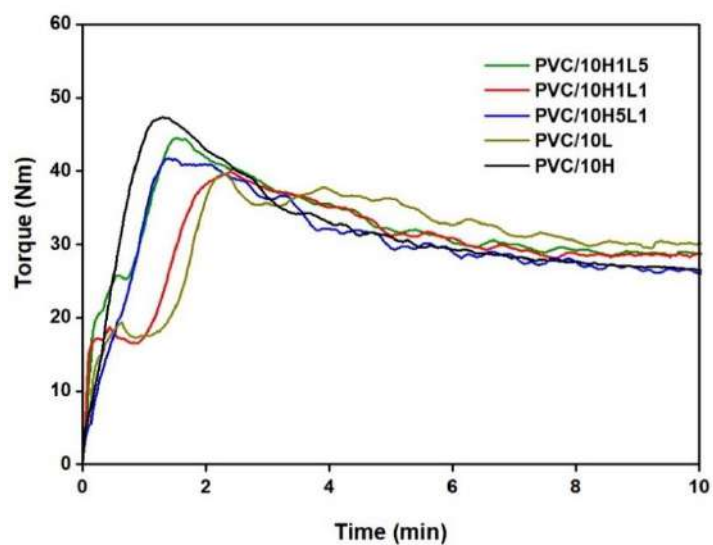


Figure 4. Torque vs. time of kneading for PVC and PVC composites with 10 wt% of fillers: lignin, halloysite and halloysite–lignin hybrids.

Analysis of the data in Figure 3b shows that the introduction of 2.5 wt% fillers into the PVC matrix, regardless of the type, results in a reduction in M_E values of approximately 3.5–5.5 Nm compared to unfilled PVC, for which the value is 32 Nm. An increase in the concentration of fillers up to 10 wt% does not change the torque at the end stage of kneading. It can be concluded that the fillers used, introduced in amounts up to 10 wt%, do not strongly affect the viscosity of the mixtures in the viscous state.

The introduction of fillers into the polymer matrix, regardless of the type, results in a reduction in the time required to reach the maximum torque value (see Figure 3c). Mixtures with hybrid fillers with the lowest concentration used in the study, i.e., 2.5 wt%, show a shorter fusion time by approximately 3 min compared to unfilled PVC; the same content of halloysite reduces t_X by 2.2 min and lignin by 1.5 min. With an increase in the concentration of halloysite to 10 wt%, the gelation time decreases sharply to 1 min and is the shortest compared to all other blends; it is also almost five times shorter compared to neat PVC. In the case of lignin, there is a slight tendency to shorten the time with increasing concentration and the t_X value for PVC/10L is two times lower than that of unfilled PVC.

In investigating the effect of SiO_2 particle size on the fusion behavior of PVC composites, Ari and Aydin [70] found that the increase in fusion torque and reduction in fusion time is associated with a significantly higher number of SiO_2 nanoparticles in the same mixture volume compared to PVC microparticles, resulting in an increase in frictional forces. Based on the explanations for the fusion behavior of PVC mixtures with SiO_2 with different particle sizes, as proposed by Ari and Aydin [70], it can be assumed that the significantly different torque and time gelation values found in our experiment for PVC/H and PVC/L mixtures are related to the different particle sizes of halloysite and lignin. At the same filler content, the number of nano-sized halloysite particles in contact with the hot surface of the chamber walls was much higher than that of large particles of lignin. Because of the large number and surface area of the heated nanoparticles, heat transfer to PVC filled with halloysite was faster than that to PVC filled with lignin. Consequently, quicker gelation occurred in the PVC/H composites, and gelation time was shorter. The increase in the friction in the system and the increase in the transfer of heat and shear throughout the PVC grains was also described by Chen et al. for PVC composites with carbon black [71]. These effects were responsible for the increase in the fusion torque of the PVC/carbon black composite and the consequent reduction in time with the increase in carbon black filler concentration in the system.

We observed similar effects during processing studies of PVC blends with silica and lignin, while the addition of silica or silica–lignin hybrid filler caused a substantial increase in torque compared to halloysite and halloysite–lignin [41]. The favorable shortening of the gelation time was also found in our processing studies of PVC composites with the addition of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ –lignin hybrid filler; however, no significant increase in the mechanical and thermal loads of the processed compounds was observed [43].

3.2.2. Thermal Properties

The thermal stability of PVC and PVC matrix composites was evaluated based on the results of thermogravimetric analysis and the Congo red test. Its determination is very important for the safe processing of PVC in the molten state due to the possible instability of the polymer under temperature and shear conditions leading to dehydrochlorination reactions and progressive degradation [72].

The TGA thermograms of PVC and composites with all types of fillers are essentially similar and show two major degradation stages in the temperature ranges 270–350 °C and 420–550 °C, which are related to the decomposition of the polymer matrix (see Figure 5).

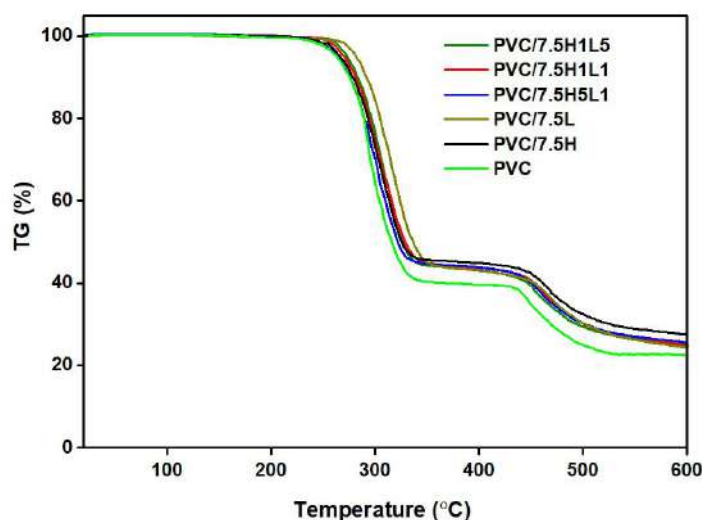


Figure 5. Exemplary TGA thermograms of PVC and PVC composites with 7.5wt% of fillers: lignin, halloysite and halloysite–lignin hybrids.

In the first degradation stage, the dehydrochlorination of PVC macromolecules takes place [73], and the evolved hydrogen chloride gas accelerates the progress of decomposition, leading to the formation of conjugated polyene sequences. The second decomposition stage lies within the temperature range 420–550 °C, where the chain scission of the carbonaceous backbone and cross-linking between chains occur, leading to the formation of a carbonized residual char [74].

In predicting the applicability of the developed materials, it is necessary to consider the influence of the proposed fillers on the thermal stability of composites under processing conditions, i.e., up to a temperature of approximately 200 °C [75]. Based on thermogram analysis, it was found that all the investigated materials were thermally stable in the processing range, and the first weight losses of the sample ($T_{1\%}$) were observed in the range of approximately 242–261 °C (see Table 3). In the case of PVC materials, it is important to evaluate the first destructive changes associated with the release of hydrogen chloride, which acts as a catalyst and generates a series of chain reactions leading to the matrix decomposition process [76]. Therefore, it is important to identify the first destructive changes in PVC as a matrix for composites (see Table 3).

Analysis of the 1%, 5%, 10% and 50% weight loss temperature values for PVC/L composites allowed us to conclude that lignin improves the thermal stability of PVC (see Table 3). The highest weight loss temperature values were obtained using the highest concentration of lignin in the polymer matrix. The difference between $T_{1\%}$, $T_{5\%}$ and $T_{10\%}$ values for PVC/L composites and unmodified PVC was approximately 10 °C, and in the case of $T_{50\%}$, approximately 14 °C.

The weight loss temperatures of PVC/H1L1 and PVC/H1L5 composites had similar values when comparing samples of the same concentration; the composites containing 10 wt% filler had the highest stability in both cases. The use of H1L1 and H1L5 hybrid fillers also had a favorable effect on the thermal stability of PVC; however, the increase in $T_{1\%}$, $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ and $T_{50\%}$ compared to pristine PVC was not as large as in the case of PVC/L, as it ranged from 1.4 °C to 14.1 °C, depending on the filler concentration.

The composites modified with halloysite and hybrid filler with the highest proportion of this component showed lower stability compared to the other systems. The weight loss temperatures of PVC/H and PVC/H5L1 samples had similar values comparing samples with identical concentrations. The temperature of onset of decomposition taken as the $T_{1\%}$ of both types of composites was lower than that of unmodified PVC, regardless of the filler concentration. The $T_{5\%}$ and $T_{10\%}$ values were slightly higher (by approximately 3–4 °C) compared to PVC only at 2.5 wt% filler content.

Table 3. TGA analysis results for PVC and PVC composites.

Sample Name	Temperature of Weight Loss (°C)				RM at 700 °C (%)
	T _{1%}	T _{5%}	T _{10%}	T _{50%}	
PVC	250.5	266.3	276.1	316.0	18.1
PVC/2.5H	250.1	269.3	280.5	324.5	21.3
PVC/5H	243.7	267.7	278.9	325.3	21.5
PVC/7.5H	240.3	266.7	278.2	325.9	24.0
PVC/10H	238.1	266.1	278.9	325.1	26.2
PVC/2.5L	256.1	273.6	283.1	325.5	18.3
PVC/5L	261.1	276.6	285.5	330.3	19.9
PVC/7.5L	259.7	281.3	291.6	336.3	22.1
PVC/10L	260.1	277.3	287.1	330.3	22.9
PVC/2.5H1L5	253.9	271.1	282.2	326.4	18.7
PVC/5H1L5	256.3	273.9	285.0	328.6	20.5
PVC/7.5H1L5	257.9	273.7	283.5	327.3	22.1
PVC/10H1L5	252.3	274.7	284.2	330.1	22.5
PVC/2.5H1L1	251.9	269.5	280.5	324.7	20.0
PVC/5H1L1	253.5	272.3	283.0	327.2	21.1
PVC/7.5H1L1	253.1	270.7	281.3	328.8	21.7
PVC/10H1L1	255.5	272.7	283.9	330.0	23.9
PVC/2.5H5L1	249.5	269.3	279.7	324.6	19.8
PVC/5H5L1	243.1	263.3	276.6	321.3	20.6
PVC/7.5H5L1	242.3	264.0	275.9	322.0	22.3
PVC/10H5L1	242.3	264.7	276	323.6	24.3

Moreover, the thermal stability of these composites decreased as the amount of the filler in the polymer matrix increased. The reason for this behavior may be the different thermal conductivity of the mineral filler, which accelerated heat transfer to the PVC macromolecules and consequently resulted in lower thermal stability. Another explanation for this phenomenon may be the influence of the mineral filler on the processing effects of PVC blends which may also result in a deterioration of the thermal stability of the composites. Of note, a slight decrease in T_{5%} and T_{50%} values caused by the loading of the mineral filler in the form of nanoclays in the concentration of 6 phr in rigid PVC foams was determined by Moghri et al. [77].

Summarizing the presented results of the TGA analysis, it can be concluded that the use of halloysite–lignin hybrid fillers guarantees safe melt processing of composites without the risk of PVC degradation. Lignin, as a component of the hybrid system, compensates for the negative effect of halloysite on the thermal stability of PVC by showing a protective effect on the polymer when its content in the system is greater or the same as for the mineral filler. Thus, the negative impact of the mineral component on thermal stability visible in the initial step of decomposition, which is important from the point of view of safe PVC processing, can be reduced by its combination/hybridization with lignin. A similar protective effect against accelerated decomposition in the presence of inorganic fillers, i.e., SiO₂ and Mg(OH)₂, was described in our earlier works [41–43]. The reduction in HCl release during the pyrolysis of PVC with the biomass materials due to the presence of lignin as a component of biomass was reported by Zhou et al. It was concluded that biomass component materials and/or bio-char could act as catalysts that inhibit the dehydrochlorination process or promote the chain scission of PVC [78].

Figure 6 shows the thermal stability time determined by the Congo red method of PVC and PVC-based composites as a function of the filler content. Composites of PVC with lignin and with hybrid filler H1L5 and H1L1 had a much longer time of thermal stability compared to unmodified PVC, and the higher the lignin content in the hybrid filler, the longer this time. The increase in the thermal stability time was the highest when lignin alone was used; introducing only 2.5 wt% of lignin into the PVC matrix resulted in more

than a two-fold extension of this time. Increasing the concentration of lignin and H1L5 and H1L1 hybrid fillers to 10 wt% resulted in a systematic extension of the thermal stability time to approximately 62 min in the case of PVC/L composite and, respectively, up to 58 min and 40 min in the case of PVC/H1L5 and PVC/H1L1 composites. A similar effect was found in our earlier works [41–43], where the presence of the lignin component in hybrid materials, both with silica and with $\text{Mg}(\text{OH})_2$, had a significantly beneficial effect on the results determined by the Congo red test thermal stability of composites based on unplasticized PVC matrix. The introduction of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /lignin filler to the PVC matrix in the amounts of 7.5 wt% and 10 wt% led to higher temperature stability compared to unfilled PVC by 29 min and 41 min, respectively [43]. With the same filler content, PVC/ SiO_2 -lignin composites were also characterized by more than twice as high thermal stability compared to unfilled PVC [41]. In both cases, the improvement in thermal stability was greatest when the filler was native lignin; the time of thermal stability was then three times longer compared to neat PVC.

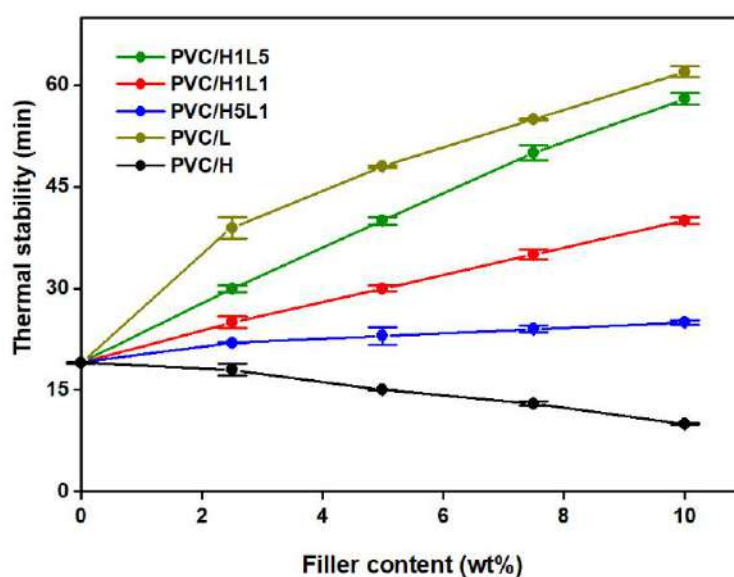


Figure 6. Thermal stability of PVC and PVC-based composites vs. filler content: lignin, halloysite and halloysite–lignin hybrid materials.

This effect was explained by the reaction between methoxy groups in phenolic rings in lignin and the hydrogen chloride released from PVC, which leads to chloromethane formation, as proposed by Czegeny et al. [79]. The increase in PVC thermal stability related to the introduction of lignin into the matrix as a component of the hybrid filler was also reported by Zhang et al. [39]. Here, the static thermal stability of PVC with mechanically activated lignin was 85.7% higher than that of pure PVC, probably due to the improvement in dispersion and the compatibility of lignin rigid particles with PVC that is related to their mechanical activation. Additionally, the complex consisting of mechanically activated lignin and magnesium borate hydrate showed a synergistic effect of improvement in thermal stability, as the PVC composite exhibited a thermal stability time 466% higher than that of pure PVC, indicating that this novel additive effectively inhibited the generation of HCl from the thermal decomposition of PVC. Zhao et al. [80] confirmed that the addition of lignin improved the thermal stability of PVC but noted that, simultaneously, this led to substantial deterioration of the mechanical properties. The solution to this problem was the modification of lignin by the esterification method, which made it possible to obtain PVC composites with satisfactory mechanical and thermal properties.

The incorporation of a hybrid filler to the PVC matrix with a halloysite to lignin ratio of 5:1 makes the time of thermal stability of composites and pure PVC practically comparable, regardless of the H5L1 filler concentration used. When raw halloysite with

a concentration of 2.5 wt% was used, a slight deterioration in the time of PVC thermal stability was observed. However, we found that an increase in the halloysite content results in further deterioration of the thermal stability to 10 min (by 44%) for 10 wt% filler content in the matrix. The effect of reducing the thermal stability of composites due to the introduction of halloysite from the Dunino mine was seen in our earlier work [81] and explained by the presence of impurities, among others, iron oxides (iron (II) and iron (III)).

The introduction of lignin as a component of the hybrid filler is an effective approach to eliminating the problem of the negative influence of the mineral filler on the thermal stability of PVC and allows us to increase the application potential of PVC/halloysite–lignin composites. The time of thermal stability found in our research, which in the case of composites containing 10 wt% of each type of hybrid filler, exceeds 20 min and is sufficient for the safe processing of PVC composites in the molten state without the risk of polymer degradation.

It should be added that the thermal stability of the produced composites depends significantly on the composition of the basic PVC blend. In PVC processing, a broad assortment of thermal stabilizers are applied to avoid the degradation of the polymer, and the selection of an appropriate one to meet the user-specified criteria is quite a complex task and very important in the case of PVC composite production.

Figure 7 shows the VST of PVC composites as a function of filler content. The incorporation of fillers into the PVC matrix, regardless of the type, causes a slight increase in the Vicat softening temperature of the composites compared to pure PVC. The higher the value of this temperature, the higher the filler concentration.

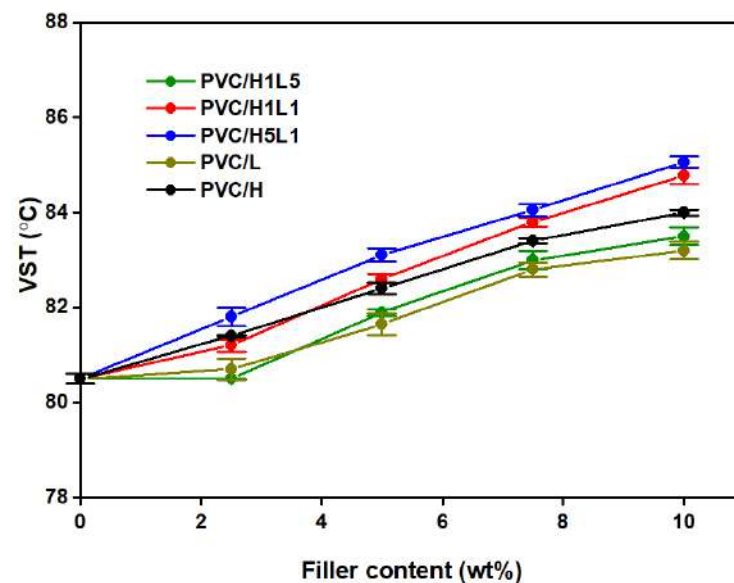


Figure 7. The Vicat softening temperature of PVC and PVC-based composites vs. filler content.

Comparing the influence of individual hybrid filler components on softening temperature, halloysite is more effective in this regard than lignin; a 10 wt% concentration of this mineral in the matrix results in a 3.5 °C increase in VST values, while the same content of lignin results in a 2.7 °C increase. The highest softening temperature values are seen in composites containing filler with a halloysite–lignin ratio such as 5:1. Here, the increase in the VST value of the PVC/10 H5L1 composite compared to the unmodified matrix is 4.5 °C.

A similarly favorable softening temperature value was recorded for PVC/H1L1 composites, especially when the filler concentration was more than 5 wt%. Based on the analysis of the results shown in Figure 7, it can be concluded that the introduction of a hybrid filler into the PVC matrix with both equal proportions of halloysite and lignin and a dominant proportion of halloysite relative to lignin leads to a synergistic effect of improving the softening temperature.

The obtained effect of increasing the softening point, allowing for a potential extension of the scope of application of composites at increased temperature, especially in construction products, was also found in our earlier work [41]. The observed effect of the visible increase in the VST value was related to the incorporation of 7.5 wt% of silica and silica–lignin filler into the PVC matrix; VST values were higher in comparison with the origin PVC sample by as much as 10 °C in the case of PVC/silica–lignin and 14 °C for the PVC/silica composites.

3.2.3. Mechanical Properties

Figure 8a,b show the DMA thermograms obtained for PVC and composites containing 10 wt% of the fillers of all kinds. The values of the storage modulus (E') determined at temperatures of 30 °C, 50 °C and 70 °C, as well as the glass transition temperature (T_g) values, are summarized for all tested materials in Table 4.

The introduction of fillers in the form of halloysite, lignin and a halloysite–lignin hybrid filler caused an increase in the values of the storage modulus compared to PVC. Herein, the E' values increased as the filler concentration increased to 10 wt% in the matrix. The highest E' values were recorded for composites with halloysite, indicating that the introduction of this filler into the matrix caused the greatest stiffness effect. The modulus values determined for PVC/10H are 4027 MPa, 3828 MPa and 3234 MPa, respectively, and are as much as 27–32% higher compared to the E' values for PVC in the range up to 70 °C. The composites with lignin and hybrid fillers, regardless of the proportions of the two components, showed storage modulus values lower than PVC/H, with a different relationship of E' as a function of concentration. In the case of PVC/L composites, the storage modulus initially increased to 3514 MPa as the lignin concentration increased to 5 wt% and practically did not change with further filler increased to 7.5 wt% and 10 wt%. The E' moduli of PVC/H1L1 and PVC/H1L5 composites containing 2.5 wt% and 5 wt% filler were in the range of approximately 3190 MPa to 3250 MPa, after which their value increased by approximately 500 MPa for composites with 7.5 wt% and 10 wt% loading of filler, falling in the range of 3702–3749 MPa. An increase in the concentration of halloysite and filler with the dominant portion of halloysite (H5L1) caused a systematic increase in the value of the E' modulus.

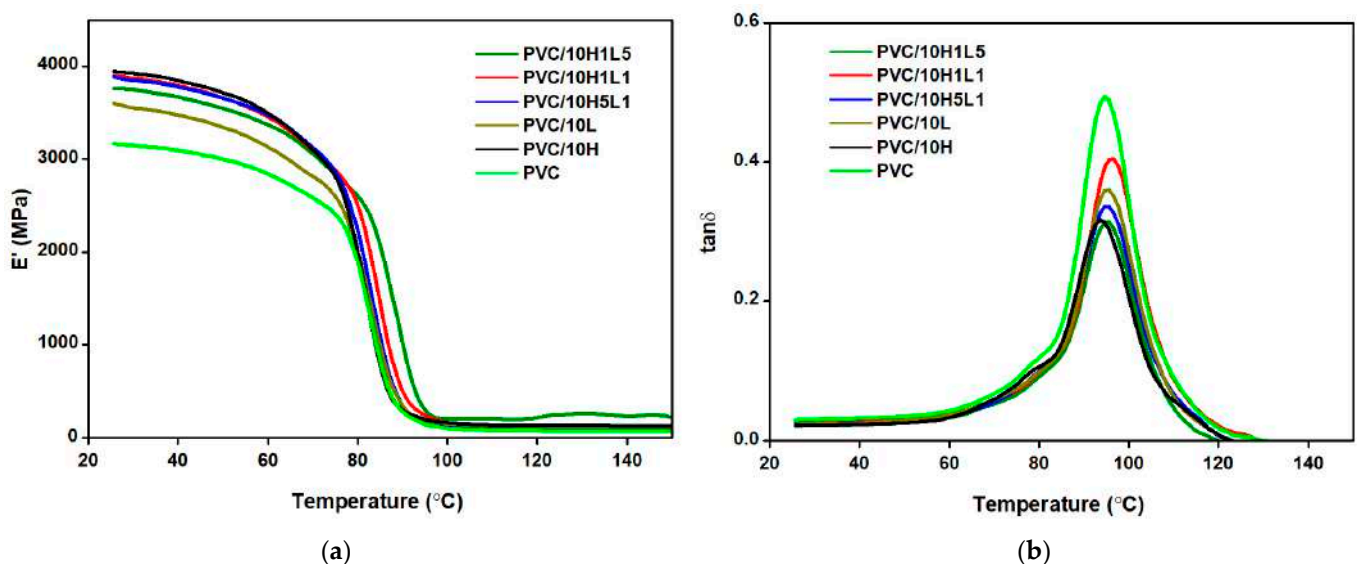


Figure 8. DMA thermograms of PVC and PVC composites with 10 wt% of fillers: storage modulus (a) and loss factor (b).

Table 4. The storage modulus (E') and glass transition temperature (T_g) of PVC and PVC composites.

Sample Name	E' (MPa)			T_g ($^{\circ}\text{C}$)
	30 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}$	70 $^{\circ}\text{C}$	
PVC	3136	2979	2548	94.7
PVC/2.5H	3263	3120	2712	92.6
PVC/5H	3698	3525	3066	92.9
PVC/7.5H	3764	3616	3189	93.7
PVC/10H	4027	3828	3234	92.7
PVC/2.5L	3265	3063	2733	93.9
PVC/5L	3514	3341	2823	94.3
PVC/7.5L	3582	3389	2888	94.7
PVC/10L	3565	3379	2938	94.5
PVC/2.5H1L5	3191	3043	2613	93.9
PVC/5H1L5	3229	3056	2638	94.5
PVC/7.5H1L5	3709	3523	3086	96.7
PVC/10H1L5	3747	3548	3056	94.4
PVC/2.5H1L1	3213	3063	2676	94.0
PVC/5H1L1	3249	3085	2674	94.4
PVC/7.5H1L1	3702	3525	3044	95.9
PVC/10H1L1	3749	3546	3049	95.7
PVC/2.5H5L1	3209	3054	2729	94.1
PVC/5H5L1	3360	3202	2763	93.7
PVC/7.5H5L1	3463	3281	2749	95.7
PVC/10H5L1	3795	3605	3128	94.7

The decrease in storage modulus in the temperature range from 30 $^{\circ}\text{C}$ to 70 $^{\circ}\text{C}$ was the smallest compared to PVC and the other composites with a halloysite and halloysite–lignin 5:1 wt/wt system, regardless of the filler concentration in the matrix; at 2.5 wt% concentration, the E' value of PVC/H5L1 composites decreased by 17%, while that of PVC/H decreased by 19.4%. At the same filler content, the decrease in the modulus values of PVC/L and PVC/H1L5 samples was slightly greater than for PVC, for which a 20.3% decrease in E' was recorded. It should be added that the decrease in the stiffness of composites with increasing temperature was greater the higher the filler content in the matrix, but in each case, the decrease in the E' values of composites with 10 wt% filler content was smaller than that for PVC. This behavior allows us to claim that PVC/HL composites are better materials for the production of elements that should maintain stiffness.

Based on the analysis of the glass transition temperature values taken as values of the temperature in which the loss factor reveals the maximum value (Figure 8b) of the different composite materials, the fillers had no significant effect on changing the temperature range of the glass transition. The introduction of halloysite into the PVC matrix resulted in lower T_g values by approximately 1–2.1 $^{\circ}\text{C}$, while in the case of PVC/L, these values were similar to those of PVC. The lower or unchanged glass transition temperature values compared to neat PVC were recorded for composites with hybrid fillers. Only in the case of composite samples containing 7.5 wt% halloysite–lignin fillers alone, and, additionally, in the PVC/10H1L1 sample, the T_g value was higher by approximately 1–2 $^{\circ}\text{C}$ compared to PVC. It should be added, however, that the differences in T_g values of all composites and unfilled PVC were no greater than 2.2%. Based on this, it can be concluded that halloysite–lignin hybrid filler does not significantly alter the mobility of PVC macromolecules.

Figure 9 shows exemplary stress–strain curves for PVC and PVC composites with different loading of halloysite–lignin hybrid filler of equal content of both components. The mechanical properties determined based on the static tensile tests, i.e., Young's modulus (E_t), stress at yield point (σ_Y), tensile strength (σ_M) and strain at break (ϵ_B) for all samples PVC and PVC composites, are summarized in Table 5.

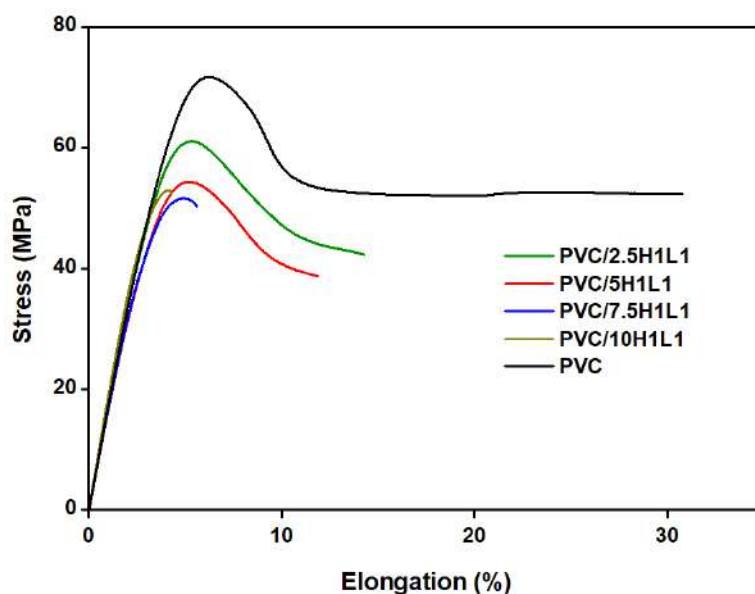


Figure 9. Representative stress–strain curves from the tensile test for the PVC and PVC composites with various concentrations of halloysite–lignin hybrid filler (1:1 wt/wt).

Table 5. Mechanical properties of PVC and PVC composites with halloysite, lignin and halloysite–lignin hybrid fillers.

Sample	a_{cU} (kJ/m ²)	E_t (MPa)	σ_Y (MPa)	σ_M (MPa)	ϵ_B (%)
PVC	15.6 ± 1.6	1630 ± 15.2	65.6 ± 10.8	65.6 ± 10.5	22.3 ± 12
PVC/2.5H	30.0 ± 5.7	1690 ± 19.5	58.6 ± 0.7	58.6 ± 0.7	174.7 ± 40.1
PVC/5H	15.6 ± 3.0	1740 ± 12.7	58.8 ± 0.3	58.8 ± 0.3	53.3 ± 5.2
PVC/7.5H	8.2 ± 1.1	1800 ± 12.2	58.9 ± 0.6	58.9 ± 0.5	6.9 ± 1.4
PVC/10H	6.1 ± 1.1	1840 ± 13.4	57.7 ± 0.5	57.7 ± 0.5	6.8 ± 1.6
PVC/2.5L	18.7 ± 0.9	1620 ± 10.7	56.1 ± 0.4	56.1 ± 0.4	47.8 ± 31.0
PVC/5L	17.6 ± 1.0	1620 ± 23.3	51.2 ± 1.1	51.3 ± 1.1	8.8 ± 1.0
PVC/7.5L	16.1 ± 2.3	1690 ± 8.9	52.8 ± 0.4	52.8 ± 0.4	16.4 ± 7.1
PVC/10L	11.6 ± 1.8	1730 ± 11.2	53.6 ± 0.5	53.6 ± 0.5	8.1 ± 2.4
PVC/2.5H1L5	21.2 ± 3.5	1800 ± 26.1	60.7 ± 0.8	60.7 ± 0.8	44.6 ± 31.4
PVC/5H1L5	16.8 ± 2.2	1830 ± 8.4	57.3 ± 0.2	57.3 ± 0.2	11.0 ± 4.6
PVC/7.5H1L5	11.7 ± 1.6	1880 ± 23.6	56.3 ± 0.7	56.3 ± 0.7	10.4 ± 1.0
PVC/10H1L5	11.0 ± 1.8	1860 ± 40.5	-	52.0 ± 1.6	4.7 ± 0.9
PVC/2.5H1L1	23.4 ± 3.1	1800 ± 16.1	61.1 ± 0.6	61.1 ± 0.6	45 ± 7.9
PVC/5H1L1	14.1 ± 2.4	1680 ± 22.3	56.4 ± 4.1	56.4 ± 4.1	10.3 ± 4.3
PVC/7.5H1L1	9.5 ± 1.6	1700 ± 35.1	-	51.5 ± 0.9	5.9 ± 1.9
PVC/10H1L1	5.9 ± 0.7	1760 ± 10.6	-	50.5 ± 1.6	4.7 ± 0.8
PVC/2.5H5L1	19.5 ± 2.9	1640 ± 14.3	57.3 ± 0.7	57.3 ± 0.7	49.8 ± 34.1
PVC/5H5L1	15.1 ± 1.3	1710 ± 14.2	56.8 ± 0.7	56.8 ± 0.7	19.6 ± 6.3
PVC/7.5H5L1	14.3 ± 2.4	1770 ± 17.5	56.8 ± 0.5	56.8 ± 0.5	11.9 ± 3.5
PVC/10H5L1	9.3 ± 0.9	1800 ± 10.3	-	55.4 ± 0.9	5.2 ± 0.8

In the case of neat PVC and PVC composites containing 2.5 wt% and 5 wt% of H1L1 filler, plastic deformation with a ductile-type fracture is present. There is a clear yield point on the curves, and the stress value at this point is the same as the tensile strength ($\delta_Y = \delta_M$).

For PVC composites containing halloysite and lignin, over the entire range of concentrations used, as well as for hybrid fillers with component ratios of 1:5 and 5:1 introduced into the matrix at concentrations up to 7.5 wt%, similar stress–strain behavior is observed. An increase in the concentration of H1L5 and H5L1 fillers up to 10 wt% changes the fracture behavior to brittle-like; no yield point is observed on the curves. This fracture character

appears in PVC/H1L1 composites with as low as 7.5 wt% filler content. It should be added that the tensile strength of PVC composites is lower than the δ_M value of unmodified PVC. PVC/H1L1 composites with 7.5 wt% and 10 wt% filler exhibit the lowest tensile strength, their values being 15 MPa lower than those of PVC.

A similar effect of a transformation from ductile to brittle-like fracture was found in our previous work [41] and was related to the introduction of a silica–lignin hybrid filler into the PVC matrix at concentrations equal to 5 wt% and higher.

The values of E_t show that the incorporation of halloysite and hybrid fillers, regardless of their composition and concentration in the matrix, leads to improvement in Young's modulus compared to pristine PVC. The addition of 2.5 wt% and 5 wt% lignin causes insignificant deterioration in E_t , but with a further increase in filler concentration, an increase in modulus is observed, the value of which for PVC/7.5L and PVC/10L composites is higher than that of pure PVC. The PVC/H1L5 composite samples have the highest modulus, with values in the range of 1800–1880 MPa and, therefore, 10–15% higher compared to PVC (1630 MPa). Thus, the fillers proposed in our study (in addition to lignin used in low concentrations) cause a slight stiffening of the PVC composites.

The effect of stiffness enhancement, already observed at a filler concentration of 2.5 wt%, especially in the case of PVC/H1L1 and PVC/H1L5, is accompanied by an almost two-fold increase in the value of elongation at break. Similar values of ϵ_B are exhibited by samples with the same filler content of H5L1, although the value of Young's modulus, in this case, is practically the same as that of the PVC samples. A particularly high value of elongation at break can be found when stretching composites containing 2.5 wt% and 5 wt% halloysites; the value of ϵ_B in these cases is almost 8 times and 2.5 times higher than the elongation of pure PVC.

For all composite samples, elongation at break decreases with increasing filler concentration to 10 wt%, as reported in many works on polymer composites with natural and mineral fillers, including lignin-based hybrid fillers [41,43,82–84].

The high values of elongation at break found for composites with all types of fillers at the lowest concentration used are accompanied by high values of Charpy impact strength (see Table 5).

For composites with 2.5 wt% halloysite content, the impact strength is almost double compared to the a_{cU} value for neat PVC, which is 15.6 kJ/m². Composites with the same content of hybrid fillers have impact strengths ranging from 19.5 kJ/m² for samples with H5L1 filler to 23.4 kJ/m² for samples with H1L1 filler; these values are approximately 4% to 25% higher compared to the impact strength of PVC/2.5L composites.

The increase in impact strength of the composite samples with a concomitant increase in elasticity found on the basis of a tensile test may indicate a toughness effect related to the introduction of a small amount of both halloysite–lignin hybrid fillers and single components into the matrix. At the same time, in the case of PVC/H1L1 and PVC/H1L5 composites, an increase of 10% in Young's modulus values was found, recorded already at 2.5 wt% filler content, testifying to a slight increase in stiffness compared to unmodified PVC. The two effects (reinforcement-toughening) related to the introduction of 1 wt% of calcined halloysite into the PVC matrix were observed in our earlier work [81].

Similarly, as in the case of elongation at break, with the increasing content of all types of fillers, the impact strength decreased, reaching the lowest value for composites with 10 wt% of the filler, which was 6.1 kJ/m² for PVC/10H and 5.9 kJ/m² for PVC/10H1L1, respectively. For composites with lignin, the reduction in impact strength with increasing lignin content in the matrix was more gentle; the a_{cU} value for PVC/10L samples was 11.6 kJ/m². It can be assumed that the increase in impact strength observed at low filler content was related to their uniform dispersion in the polymer matrix and good adhesion at the polymer–filler interface. Higher filler content can cause entanglement of lignin fibers and their partial agglomeration and, in the case of halloysite, agglomeration of particles, resulting in stress accumulation [45,47,85].

3.2.4. Microscope Observations

The SEM images of PVC composites with halloysite–lignin hybrid fillers with different ratios of the two components and with lignin and halloysite separately (see Figures 10 and 11) show a layer structure of fracture surface, characteristic of gelated PVC. No inclusion of PVC-grain elements is observed, indicating a complete fusion of the polymer matrix in correctly selected conditions of processing.

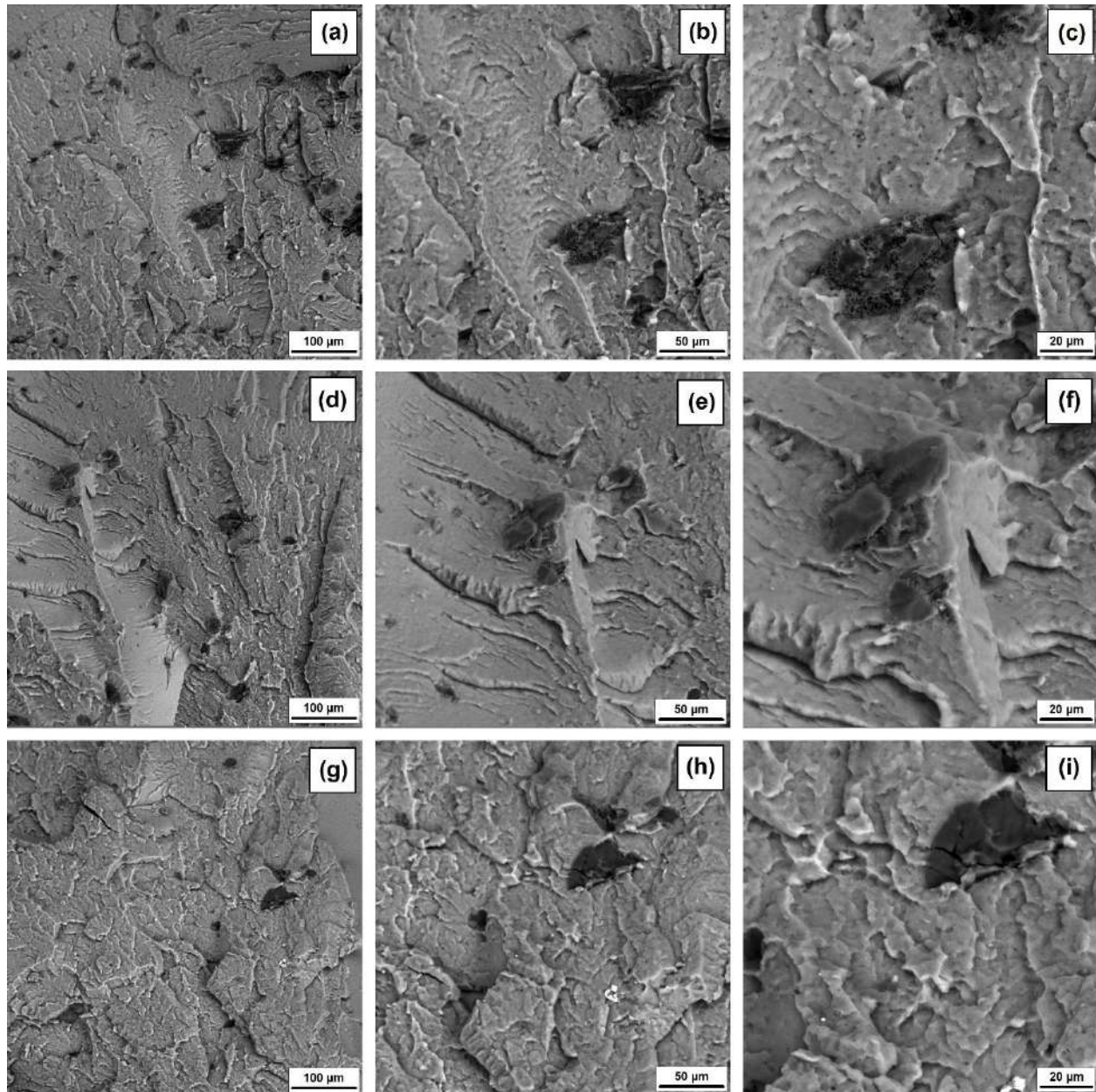


Figure 10. SEM images for PVC with 5 wt% of halloysite–lignin hybrid materials with the following component proportions: 1:5 wt/wt (a–c), 1:1 wt/wt (d–f) and 5:1 wt/wt (g–i).

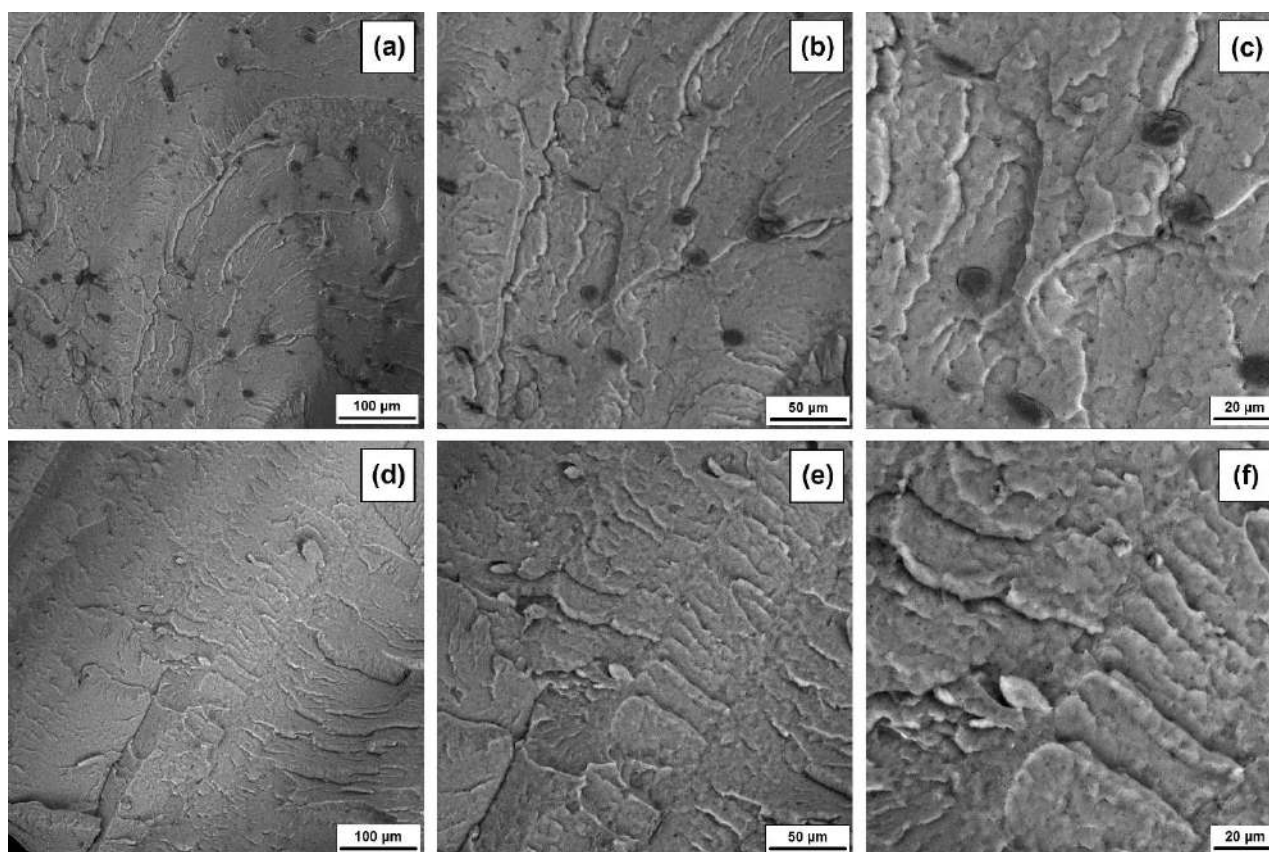


Figure 11. SEM images for PVC with 5 wt% of lignin (a–c) and halloysite (d–f) at different magnifications.

The individual particles of the halloysite–lignin hybrid filler are visible in the SEM micrographs, and their number and size depend on the proportion of the two components of the hybrid filler. On the fracture surface of the PVC sample containing filler with the proportion of halloysite–lignin 1:5 wt/wt (Figure 10a–c), more dark-colored particles of varying sizes of approximately 10 μm to 50 μm are visible. These are, probably, agglomerates of individual smaller particles and are characterized by uneven shapes and surfaces. It should be added that particles of smaller sizes are evenly distributed on the surface of the fracture. Additionally, light-colored particles are visible with a size of approximately 1–2 μm associated with the presence of halloysite, which occurs individually, or on the surface of lignin particles, which is clearly visible in Figure 10c. The lower the proportion of lignin in the hybrid filler, the lesser the number of dark-colored particles, but individual agglomerates with a size and shape similar to the case of the PVC/H1L5 sample are visible (see Figure 10d–i). It may be seen that these particles are stably “embedded” in the polymer matrix, and there is no clear polymer–filler interfacial boundary, as seen in the image of the PVC/L sample shown in Figure 11a–c. The spherical lignin particles with a size of 10–20 μm and a smooth surface are evenly distributed on the surface of the fracture. The images of the PVC/H sample (see Figure 11d–f) show individual halloysite agglomerates with a length of approximately 20 μm , around which voids are visible. Their presence may indicate insufficient adhesion at the polymer–halloysite phase boundary.

4. Conclusions

Functional halloysite–lignin hybrid materials were designed and produced. Pristine components were used for their production, i.e., halloysite and lignin, between which, as a result of the use of a mortar grinder and a planetary ball mill, weak physical interactions in the form of hydrogen bonds were generated. This is evidenced by slight shifts in the absorption maxima of individual bands, visible in the analysis of FTIR spectra. In this way,

class I hybrid materials were created. Moreover, the obtained materials are characterized by reasonably good homogeneity, as evidenced by the analysis of SEM images and the results of particle size distributions. Additionally, the hybrids have relatively good thermal stability, especially in the initial temperature range. All used hybrid fillers also show good electrokinetic stability over a wide pH range.

Processing rigid PVC with halloysite–lignin hybrid systems with a content of up to 10 wt% by the kneading method allowed us to obtain composites with a relatively homogeneous structure confirmed by SEM observations. The evident influence of HL systems in the concentration of 2.5 wt% on the PVC gelation properties was found.

For all PVC/HL composites, a slight enhancement of Young's modulus compared to neat PVC was found. Moreover, samples containing 2.5 wt% of HL filler were noted to be characterized by twice the elongation at break, which, in combination with the high impact strength value, may provide information regarding the toughness effect and signifies uniform dispersion of HL systems in the PVC matrix as well as good adhesion at the polymer–filler interface. Thus, these materials can be used as impact modifiers that do not cause a decrease in stiffness, unlike plasticizers or lubricants.

The hybrid systems with a halloysite to lignin ratio such as 5:1 appear to be optimal for use as PVC filler. The favorable processing, as well as thermal properties (especially VST) and also mechanical properties of the produced composites, are guaranteed already by 2.5 wt% content of this material while ensuring the possibility of safe processing without the risk of degradation.

The beneficial effect of lignin as a component of the hybrid filler in the system with halloysite on the properties of rigid PVC is the rationale for further research on the use of biomass for the production of hybrid fillers with a mineral component. The use of lignocellulosic waste biomass as a low-value byproduct from various industrial sectors combined with a mineral component derived from natural deposits might be an eco-efficient solution for the sector of new composite materials with favorable processing and performance properties.

Author Contributions: Conceptualization, J.T., M.W. and Ł.K.; methodology, M.W., K.S. and Ł.K.; software, J.T., M.W., K.S. and Ł.K.; formal analysis, J.T., M.W., K.S., I.K., K.L. and Ł.K.; investigation, J.T., M.W. and Ł.K.; resources, J.T., M.W. and Ł.K.; data curation, J.T., M.W., K.S., I.K., K.L. and Ł.K.; writing—original draft preparation, J.T., M.W. and Ł.K.; writing—review and editing, J.T., M.W. and Ł.K.; visualization, K.S., I.K., K.L. and Ł.K.; supervision, J.T. and Ł.K.; project administration, J.T. and Ł.K.; funding acquisition, J.T. and Ł.K. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Ministry of Education and Science Poland.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. PVC Market Size, Share, Trends and Growth Analysis Report—Segmented By Application (Construction, Consumer, Packaging, Electrical and Electronics and Transportation) and Region—Industry Forecast | 2022 to 2027. Available online: <https://www.marketdataforecast.com/market-reports/polyvinyl-chloride-market> (accessed on 26 September 2022).
2. Polyvinyl chloride (PVC)—Plastics Europe. Available online: <https://plasticseurope.org/plastics-explained/a-large-family/polyvinyl-chloride-pvc/> (accessed on 26 September 2022).
3. Braun, D. PVC—Origin, growth, and future. *J. Vinyl. Addit. Technol.* **2001**, *7*, 168–176. [CrossRef]
4. Wilkes, C.E.; Summers, J.W.; Daniels, C.A. *PVC Handbook*; Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG: Munich, Germany, 2005.
5. Wirawan, R.; Zainudin, E.S.; Sapuan, S.M. Mechanical properties of natural fibre reinforced PVC composites: A review. *Sains Malays.* **2009**, *38*, 531–535.
6. Mahdi, E.; Dean, A. The Effect of Filler Content on the Tensile Behavior of Polypropylene/Cotton Fiber and Poly(Vinyl Chloride)/Cotton Fiber Composites. *Materials* **2020**, *13*, 753. [CrossRef]

7. Ruxanda, B.; Teaca, C.R.; Spiridon, I. Preparation and characterization of composites comprising modified hardwood and wood polymers/poly(vinyl chloride). *BioResources* **2009**, *4*, 1285–1304.
8. Ranjan, N. Chitosan with PVC polymer for biomedical applications: A bibliometric analysis. *Mater. Today Proc.* **2022**, *in press*. [[CrossRef](#)]
9. Marceneiro, S.; Lobo, I.; Dias, I.; de Pinho, E.; Dias, A.M.A.; de Sousa, H.C. Eco-friendlier and sustainable natural-based additives for poly(vinyl chloride)-based composites. *J. Ind. Eng. Chem.* **2022**, *110*, 248–261. [[CrossRef](#)]
10. Mohd Nurazzi, N.; Khalina, A.; Sapuan, S.M.; Dayang Laila, A.H.A.M.; Rahmah, M.; Hanafee, Z. A review: Fibres, polymer matrices and composites. *Pertanika J. Sci. Technol.* **2017**, *25*, 1085–1102.
11. Abdul Khalil, H.P.S.; Tehrani, M.A.; Davoudpour, Y.; Bhat, A.H.; Jawaid, M.; Hassan, A. Natural fiber reinforced poly(vinyl chloride) composites: A review. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2012**, *32*, 5.
12. Iulianelli, G.C.V.; Maciel, P.M.C.; Tavares, M.I.B. Preparation and characterization of PVC/natural filler composites. *Macromol. Symp.* **2011**, *299–300*, 227–233. [[CrossRef](#)]
13. Xu, Y.; Wu, Q.; Lei, Y.; Yao, F.; Zhang, Q. Natural fiber reinforced poly(vinyl chloride) composites: Effect of fiber type and impact modifier. *J. Polym. Environ.* **2008**, *16*, 250–257. [[CrossRef](#)]
14. Zong, G.; Hao, X.; Hao, J.; Tang, W.; Fang, Y.; Ou, R.; Wang, Q. High-Strength, lightweight, co-extruded wood flour-polyvinyl chloride/lumber composites: Effects of wood content in shell layer on mechanical properties, creep resistance, and dimensional stability. *J. Clean. Prod.* **2020**, *244*, 118860. [[CrossRef](#)]
15. Qi, R.; He, C.; Jin, Q. Accelerated weathering of polyvinyl chloride-based wood-plastic composites: Effect of plant species. *BioResources* **2021**, *16*, 5261–5271. [[CrossRef](#)]
16. Petchwattana, N.; Covavisaruch, S.; Sanetuntikul, J. Recycling of wood-plastic composites prepared from poly(vinyl chloride) and wood flour. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *28*, 557–560. [[CrossRef](#)]
17. Chen, J.; Zou, Y.; Ge, H.; Cui, Z.; Liu, S. Mechanical and water absorption behaviors of corn stalk/sisal fiber-reinforced hybrid composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46405. [[CrossRef](#)]
18. Nedjma, S.; Djidjelli, H.; Boukerrou, A.; Grohens, Y.; Chibani, N.; Benachour, D.; Pillin, I. Effect of chemical treatment on newspaper fibers reinforced polymer poly(vinyl chloride) composites. *J. Vinyl. Addit. Technol.* **2016**, *22*, 173–181. [[CrossRef](#)]
19. Saini, G.; Choudhary, V.; Bhardwaj, R.; Narula, A.K. Study on PVC composites containing Eugenia jambolana wood flour. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 2171–2179. [[CrossRef](#)]
20. Rocha, N.; Kazlauciusas, A.; Gil, M.H.; Gonçalves, P.M.; Guthrie, J.T. Poly(vinyl chloride)–wood flour press mould composites: The influence of raw materials on performance properties. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2009**, *40*, 653–661. [[CrossRef](#)]
21. Mirowski, J.; Oliwa, R.; Oleksy, M.; Rój, E.; Tomaszewska, J.; Mizera, K.; Ryszkowska, J. Composites of poly(vinyl chloride) with residual hops after supercritical extraction in CO₂. *Polymers* **2021**, *13*, 2736. [[CrossRef](#)]
22. Mirowski, J.; Oliwa, R.; Oleksy, M.; Tomaszewska, J.; Ryszkowska, J.; Budzik, G. Poly(Vinyl chloride) composites with raspberry pomace filler. *Polymers* **2021**, *13*, 1079. [[CrossRef](#)]
23. Thakur, V.K.; Thakur, M.K.; Raghavan, P.; Kessler, M.R. Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 1072–1092. [[CrossRef](#)]
24. Ridho, M.R.; Agustiany, E.A.; Rahmi, D.M.; Madyaratri, E.W.; Ghozali, M.; Restu, W.K.; Falah, F.; Rahandi Lubis, M.A.; Syamani, F.A.; Nurhamiyah, Y.; et al. Lignin as green filler in polymer composites: Development methods, characteristics, and potential applications. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2022**, *2022*, 1363481. [[CrossRef](#)]
25. Feldman, D.; Banu, D. Interactions in poly(vinyl chloride)–lignin blends. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2003**, *17*, 2065–2083. [[CrossRef](#)]
26. Liu, F.; Xu, K.; Chen, M.; Cao, D. The rheological and mechanical properties of PVC-lignin blends. *Int. Polym. Process.* **2012**, *27*, 121–127. [[CrossRef](#)]
27. Yong, M.; Zhang, Y.; Sun, S.; Liu, W. Properties of polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membrane improved by lignin: Hydrophilicity and antifouling. *J. Membr. Sci.* **2019**, *575*, 50–59. [[CrossRef](#)]
28. Taib, M.N.A.M.; Antov, P.; Savov, V.; Fatriasari, W.; Madyaratri, E.W.; Wirawan, R.; Makovická Osvaldová, L.; Huag, L.S.; Ghani, M.A.A.; Al Edrus, S.S.A.O.; et al. Current progress of biopolymer-based flame retardant. *Polym. Degrad. Stabil.* **2022**, *205*, 110153. [[CrossRef](#)]
29. Solihat, N.N.; Hidayat, A.F.; Taib, M.N.A.M.; Hussin, M.H.; Lee, S.H.; Ghani, M.A.A.; Al Edrus, S.S.A.O.; Vahabi, H.; Fatriasari, W. Recent Developments in Flame-Retardant Lignin-Based Biocomposite: Manufacturing, and characterization. *J. Polym. Environ.* **2022**, *30*, 4517–4537. [[CrossRef](#)]
30. Agustiany, E.A.; Ridho, M.R.; Muslimatul Rahmi, D.N.; Madyaratri, E.W.; Falah, F.; Lubis, M.A.R.; Solihat, N.N.; Syamani, F.A.; Karungamye, P.; Sohail, A.; et al. Recent developments in lignin modification and its application in lignin-based green composites: A review. *Polym. Compos.* **2022**, *43*, 4848–4865. [[CrossRef](#)]
31. Solihat, N.N.; Sari, F.P.; Falah, F.; Ismayati, M.; Lubis, M.A.R.; Fatriasari, W.; Santoso, E.B.; Syafii, W. Lignin as an Active Biomaterial: A Review. *Jurnal Sylva Lestari* **2021**, *9*, 1–22. [[CrossRef](#)]
32. Jędrzejczak, P.; Puzska, A.; Kubiak, A.; Podkościelna, B.; Klapiszewski, L. New lignin-based hybrid materials as functional additives for polymer biocomposites: From design to application. *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *190*, 624–635. [[CrossRef](#)]
33. Klapiszewski, L.; Grzabka-Zasadzińska, A.; Borysiak, S.; Jesionowski, T. Preparation and characterization of polypropylene composites reinforced by functional ZnO/lignin hybrid materials. *Polym. Test.* **2019**, *79*, 106058. [[CrossRef](#)]
34. Klapiszewski, L.; Bula, K.; Dobrowolska, A.; Czaczyk, K.; Jesionowski, T. A high-density polyethylene container based on ZnO/lignin dual fillers with potential antimicrobial activity. *Polym. Test.* **2019**, *73*, 51–59. [[CrossRef](#)]

35. Grzabka-Zasadzińska, A.; Klapiszewski, Ł.; Borysiak, S.; Jesionowski, T. Thermal and mechanical properties of silica–lignin/poly lactide composites subjected to biodegradation. *Materials* **2018**, *11*, 2257. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Bula, K.; Klapiszewski, Ł.; Jesionowski, T. A novel functional silica/lignin hybrid material as a potential bio-based polypropylene filler. *Polym. Compos.* **2015**, *36*, 913–922. [[CrossRef](#)]
37. Dahmardeh Ghalehno, M.; Kord, B.; Adlnasab, L. Evaluation of thermal degradation behavior and fire resistance performance of wood-plastic composites containing different modified clay nanoparticles. *Wood Mater. Sci. Eng.* **2022**, *in press*. [[CrossRef](#)]
38. Cui, X.; Liu, L.; Liu, X.; Li, Y.; He, Z.; Liu, L.; Zhang, M.; Zhu, Y.; Wang, X. PVC Coated Lignin/silica composites derived from biomass rice husks as a high performance anode material for lithium ion batteries. *Chem. Select* **2022**, *7*, e202201209. [[CrossRef](#)]
39. Zhang, W.; Wu, H.; Zhou, N.; Cai, X.; Zhang, Y.; Hu, H.; Feng, Z.; Huang, Z.; Liang, J. Enhanced thermal stability and flame retardancy of poly(vinyl chloride) based composites by magnesium borate hydrate-mechanically activated lignin. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2021**, *31*, 3842–3856. [[CrossRef](#)]
40. Kiani, H.; Ashori, A.; Mozaffari, S.A. Water resistance and thermal stability of hybrid lignocellulosic filler-PVC composites. *Polym. Bull.* **2011**, *66*, 797–802. [[CrossRef](#)]
41. Klapiszewski, Ł.; Pawlak, F.; Tomaszewska, J.; Jesionowski, T. Preparation and characterization of novel PVC/silica-lignin composites. *Polymers* **2015**, *7*, 1767–1788. [[CrossRef](#)]
42. Tomaszewska, J.; Klapiszewski, Ł.; Skórczewska, K.; Szalaty, T.J.; Jesionowski, T. Advanced organic-inorganic hybrid fillers as functional additives for poly(vinyl chloride). *Polimery* **2017**, *62*, 19–26. [[CrossRef](#)]
43. Klapiszewski, Ł.; Tomaszewska, J.; Skórczewska, K.; Jesionowski, T. Preparation and characterization of eco-friendly Mg(OH)₂/lignin hybrid material and its use as a functional filler for poly(vinyl chloride). *Polymers* **2017**, *9*, 258. [[CrossRef](#)]
44. Deng, S.; Zhang, J.; Ye, L.; Wu, J. Toughening epoxies with halloysite nanotubes. *Polymer* **2008**, *49*, 5119–5127. [[CrossRef](#)]
45. Mondragón, M.; Roblero-Linares, Y.S.; Sánchez-Espíndola, M.E.; Zendejas-Leal, B.E. Rigid Poly(vinyl chloride)/Halloysite Nanocomposites. *NSTI-Nanotech* **2009**, *2*, 482–484.
46. Pasbakhsh, P.; Ismail, H.M.N.; Fauzi, A.; Abu Bakar, A. Halloysite nanotubes as a novel nanofiller for polymer nanocomposites. In Proceedings of the Extended Abstracts–21st Australian Clay Minerals Conference, Brisbane, Australia, 18–21 August 2010; pp. 93–96.
47. Liu, C.; Luo, Y.; Jia, Z.; Li, S.; Guo, B.; Jia, D. Structure and properties of poly(vinyl chloride)/halloysite nanotubes nanocomposites. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **2012**, *51*, 968–981. [[CrossRef](#)]
48. Liu, C.; Luo, Y.; Jia, Z.; Li, S.; Huang, D.; Jia, D. Particle Configuration and properties of poly(vinyl chloride)/halloysite nanotubes nanocomposites via in situ suspension polymerization. *Polym. Compos.* **2014**, *35*, 856–863. [[CrossRef](#)]
49. Liu, C.; Luo, Y.; Jia, Z.; Zhong, B.C.; Li, S.; Guo, B.; Jia, D. Thermal Degradation Behaviors of Poly(vinyl chloride)/Halloysite Nanotubes Nanocomposites. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2013**, *62*, 128–132. [[CrossRef](#)]
50. Liu, M.; Jia, Z.; Jia, D.; Zhou, C. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 1498–1525. [[CrossRef](#)]
51. Liu, M.; Zhang, Y.; Zhou, C. Nanocomposites of halloysite and polylactide. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *75–76*, 52–59. [[CrossRef](#)]
52. Nakamura, R.; Netravali, A.N.; Morgan, A.B.; Nyden, M.R.; Gilman, J.W. Effect of halloysite nanotubes on mechanical properties and flammability of soy protein based green composites. *FIRE Mater.* **2012**, *37*, 75–90. [[CrossRef](#)]
53. Silva, R.T.; Soheilmoghaddam, M.; Goh, K.L.; Wahit, M.U.; Hamid, S.B.A.; Chai, S.-P.; Pasbakhsh, P. Influence of the Processing Methods on the Properties of Poly(lactic acid)/Halloysite Nanocomposites. *Polym. Compos.* **2016**, *37*, 861–869. [[CrossRef](#)]
54. Gaaz, T.S.; Sulong, A.B.; Kadhum, A.A.H.; Al-Amiery, A.A.; Nassir, M.H.; Jaaz, A.H. The Impact of Halloysite on the Thermo-Mechanical Properties of Polymer Composites. *Molecules* **2017**, *22*, 838. [[CrossRef](#)]
55. Buruga, K.; Kalathi, J.T.; Kim, K.H.; Ok, Y.S.; Danil, B. Polystyrene-halloysite nano tube membranes for water purification. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *61*, 169–180. [[CrossRef](#)]
56. Yang, X.; Zhang, Y.; Zheng, D.; Yue, J.; Liu, M. Nano-biocomposite films fabricated from cellulose fibers and halloysite nanotubes. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *190*, 105565. [[CrossRef](#)]
57. Jouyandeh, M.; Tikhani, F.; Hampp, N.; Akbarzadeh Yazdi, D.; Zarrintaj, P.; Ganjali, M.R.; Saeb, M.R. Highly curable self-healing vitrimer-like cellulose-modified halloysite nanotube/epoxy nanocomposite coatings. *Chem. Eng. J.* **2020**, *396*, 125196. [[CrossRef](#)]
58. Nikafshar, S.; Mccracken, J.; Dunne, K.; Nejad, M. Improving UV-stability of epoxy coating using encapsulated halloysite nanotubes with organic UV-stabilizers and lignin. *Prog. Org. Coat.* **2021**, *158*, 106338. [[CrossRef](#)]
59. Alhuthali, A.M.; Low, I.M. Influence of halloysite nanotubes on physical and mechanical properties of cellulose fibres reinforced vinyl-ester composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2013**, *32*, 233–247. [[CrossRef](#)]
60. Li, M.; Shan, J.; Hu, Y.; Gao, C.; Long, H.; Shen, T.; Tan, Z.; Zhuang, W.; Liu, D.; Zhu, C.; et al. Lignin demethylation for modifying halloysite nanotubes towards robust phenolic foams with excellent thermal insulation and flame retardancy. *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139*, 52019. [[CrossRef](#)]
61. Krishnaiah, P.; Manickam, S.; Ratnam, C.T.; Raghu, M.S.; Parashuram, L.; Prashantha, K.; Jeon, B.-H. Surface-treated short sisal fibers and halloysite nanotubes for synergistically enhanced performance of polypropylene hybrid composites. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2020**, *2020*, 0892705720946063. [[CrossRef](#)]
62. ISO 182-1:1990; Plastics–Determination of the Tendency of Compounds and Products Based on Vinyl Chloride Homopolymers and Copolymers to Evolve Hydrogen Chloride and Any Other Acidic Products at Elevated Temperatures–Part 1: Congo Red Method. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1990.
63. ISO 306:2006; Plastics-Thermoplastic Materials–Determination of Vicat Softening Temperature (VST). ISO: Geneva, Switzerland, 2006.

64. ISO 527-1:2012; Plastics-Determination of Tensile Properties–Part 1: General Principles. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2012.
65. ISO 179-2:2010; Plastics-Determination of Charpy Impact Properties–Part 2: Instrumented Impact Test. ISO: Geneva, Switzerland, 2010.
66. Hebbar, R.S.; Isloor, A.M.; Ananda, K.; Ismail, A.F. Fabrication of polydopamine functionalized halloysite nanotube/polyetherimide membranes for heavy metal removal. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 764–774. [[CrossRef](#)]
67. Pasbakhsh, P.; Ismail, H.; Fauzi, M.N.A.; Bakar, A.A. EPDM/modified halloysite nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48*, 405–413. [[CrossRef](#)]
68. Klapiszewski, Ł.; Nowacka, M.; Milczarek, G.; Jesionowski, T. Physicochemical and electrokinetic properties of silica/lignin biocomposites. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *94*, 345–355. [[CrossRef](#)]
69. Tomaszewska, J.; Sterzyński, T.; Piszczek, K. Rigid poly(vinyl chloride) gelation in a Brabender measuring mixer. III. Transformation in the torque maximum. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 3158–3164. [[CrossRef](#)]
70. Ari, G.A.; Aydin, I. A study on fusion and rheological behaviors of PVC/SiO₂ microcomposites and nanocomposites: The effects of SiO₂ particle size. *Polym. Eng. Sci.* **2011**, *51*, 1575–1579. [[CrossRef](#)]
71. Chen, C.-H.; Li, H.-C.; Teng, C.-C.; Yang, C.-H. Fusion, electrical conductivity, thermal, and mechanical properties of rigid poly(vinyl chloride) (PVC)/carbon black (CB) composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 2167–2173. [[CrossRef](#)]
72. Owen, E.D. *Degradation and Stabilisation of PVC*, 1st ed.; Elsevier Applied Science Publishers: London, UK; New York, NY, USA, 1984.
73. Iván, B. The Stability of Poly(Vinyl Chloride). *J. Vinyl Addit. Technol.* **2003**, *9*, 1–3. [[CrossRef](#)]
74. Elakesh, E.O.; Hull, T.R.; Price, D.; Carty, P. Thermal decomposition of chlorinated poly(vinyl chloride) (CPVC). *J. Vinyl Addit. Technol.* **2003**, *9*, 116–126. [[CrossRef](#)]
75. Tomaszewska, J.; Sterzynski, T.; Walczak, D. Thermal Stability of Nanosilica-Modified Poly(vinyl chloride). *Polymers* **2021**, *13*, 2057. [[CrossRef](#)]
76. Zheng, X.-G.; Tang, L.-H.; Zhang, N.; Gao, Q.-H.; Zhang, C.-F.; Zhu, Z.-B. Dehydrochlorination of PVC Materials at High Temperature. *Energy Fuels* **2003**, *17*, 896–900. [[CrossRef](#)]
77. Moghri, M.; Niculina Dragoi, E.; Salehabadi, A.; Shukla, D.K.; Vasseghian, Y. Effect of various formulation ingredients on thermal characteristics of PVC/clay nanocomposite foams: Experimental and modeling. *e-Polymers* **2017**, *17*, 119–128. [[CrossRef](#)]
78. Zhou, H.; Wu, C.; Onwudili, J.A.; Meng, A.; Zhang, Y.; Williams, P.T. Effect of interactions of PVC and biomass components on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) during fast co-pyrolysis. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 11371–11377. [[CrossRef](#)]
79. Czegeny, Z.; Jakab, E.; Bozi, J.; Blazso, M. Pyrolysis of wood–PVC mixtures. Formation of chloromethane from lignocellulosic materials in the presence of PVC. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2015**, *113*, 123–132. [[CrossRef](#)]
80. Zhao, X.; Zhang, Y.; Hu, H.; Huang, Z.; Qin, Y.; Shen, F.; Huang, A.; Feng, Z. Effect of lignin esters on improving the thermal properties of poly(vinyl chloride). *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47176. [[CrossRef](#)]
81. Wiczorek, M.; Tomaszewska, J.; Bajda, T.; Długosz, J. Effect of calcinated halloysite on structure and properties of rigid poly(vinyl chloride) composites. *Chem. Process Eng.* **2022**, *in press*.
82. Ponce, G.; Rodríguez-Llamazares, S.; Castaño Rivera, P.; Castaño, J. Biocomposites of polylactic acid/ poly(butylene adipate co terephthalate) blends loaded with quinoa husk agro waste: Thermal and mechanical properties. *J. Polym. Res.* **2022**, *29*, 356. [[CrossRef](#)]
83. Chuayjuljit, S.; Kongthan, J.; Chaiwutthinan, P.; Boonmahitthisud, A. Poly(vinyl chloride)/Poly(butylene succinate)/wood flour composites: Physical properties and biodegradability. *Polym. Compos.* **2018**, *39*, 1543–1552. [[CrossRef](#)]
84. Abdallah Ali, S.F.; El Batouti, M.; Abdelhamed, M.; El-Rafey, E. Formulation and characterization of new ternary stable composites: Polyvinyl chloride-wood flour calcium carbonate of promising physicochemical properties. *J. Mater. Res. Technol.* **2020**, *9*, 12840–12854. [[CrossRef](#)]
85. Ping, Q.W.; Xiao, J.; Zhao, J. The preparation and property of organic solvent lignin and PVC composite materials. *Adv. Mater. Res.* **2011**, *236–238*, 1195–1198. [[CrossRef](#)]

Publikacja [P3]

The Effect of Silanized Halloysite Nanotubes on the Structure of Polyethylene–Based Composite

Article

The Effect of Silanized Halloysite Nanotubes on the Structure of Polyethylene–Based Composite

Martina Wieczorek ¹, Tetiana Tatarchuk ^{2,3}, Katarzyna Skórczewska ^{1,*}, Joanna Szulc ¹
and Jolanta Tomaszewska ^{1,*}

¹ Faculty of Chemical Technology and Engineering, Bydgoszcz University of Science and Technology, 85326 Bydgoszcz, Poland; marwie004@pbs.edu.pl (M.W.); joanna.szulc@pbs.edu.pl (J.S.)

² Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, 30387 Kraków, Poland; tatarchuk.tetyana@gmail.com

³ Educational and Scientific Center of Materials Science and Nanotechnology, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

* Correspondence: katarzyna.skorczevska@pbs.edu.pl (K.S.); jolanta.tomaszewska@pbs.edu.pl (J.T.)

Abstract: Chemical modification of the surface of halloysite nanotubes (HNT) by alkalization (with sodium hydroxide (NaOH)) and grafting with silanes (bis(trimethylsilyl)amine (HMDS)) was carried out. The efficiency of the alkalization and grafting process was evaluated by X-ray diffraction (XRD), Fourier–transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and the nitrogen adsorption method were used. XRD and FTIR analysis confirmed the formation of bonds of trimethylsilyl groups to the HNT surface which changed the nature of the surface from hydrophilic to hydrophobic. In addition, it was noted that grafting with silanes decreases by 7.2% the specific surface area of the halloysite compared to the alkalized material. High-density polyethylene (HDPE) composites with halloysite (HNT), alkalized halloysite (alk–HNT), and HMDS–modified halloysite (m–HNT) were processed in the molten state in a Brabender mixer chamber. On SEM/EDS micrographs of HDPE composites with silanized HNT, a change in surface characteristics from smooth to ductile was observed. Higher melting point values based on differential scanning calorimetry (DSC) analysis of HDPE composites with 5%wt silanized halloysite in comparison with HNT and alk–HNT of, respectively, 2.2% and 1.4% were found, which indicates a slight beneficial influence of the filler on the quality of ordering of the crystalline phase of the matrix.

Keywords: halloysite; high-density polyethylene; silanization; structure properties



Citation: Wieczorek, M.; Tatarchuk, T.; Skórczewska, K.; Szulc, J.; Tomaszewska, J. The Effect of Silanized Halloysite Nanotubes on the Structure of Polyethylene–Based Composite. *Materials* **2024**, *17*, 3260. <https://doi.org/10.3390/ma17133260>

Academic Editor: Yuanqing Li

Received: 29 May 2024

Revised: 21 June 2024

Accepted: 26 June 2024

Published: 2 July 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The polymer plastics industry is continuously growing; in 2022, global production of these materials amounted to 400.3 million tons, of which polyolefins accounted for more than 45%. In terms of the volume of consumption, this group of plastics is dominated by different varieties of polyethylenes, which are widely used in the packaging, automotive, construction, and everyday objects industries [1]. Such ubiquity of applications implies that despite efforts to segregate post-consumer waste, environmental pollution with these plastics continues to grow. There is a growing need for effective waste management, especially of polyethylene, so intensive research on recycling and recovery of this material is being conducted [2–4]. Research on the production of new composite plastics using recycled polyethylene in combination with natural fillers is important in terms of environmental performance [5–7]. Particular research attention is focused on the production of bio-based packaging, which contains natural fillers in addition to polymers [8,9]. Materials research is relevant to the potential use of high-density polyethylene (HDPE) with natural fillers as materials in the seafood packaging industry with beneficial properties [10,11].

The most important factors affecting the properties of both recycled and virgin pellet matrix composites include origin, aspect ratio, size, and filler content [12]. The interfacial interactions between the filler and the polymer and the degree of dispersion of the filler in

the polymer matrix are also relevant. The main problem of manufacturing polyolefin matrix composites with natural fillers is the compatibility between the hydrophobic polymer matrix and the highly hydrophilic surface of natural fillers [13–15]. In this connection, research is continuing to develop easily dispersible inorganic compounds or to modify the surface of commonly used fillers [16].

In order to improve interactions at the polyethylene–filler interface, compatibilizers that lead to favorable dispersion of particles in the matrix are used [17,18]. Singh et al. [19] found that the introduction of a compatibilizer such as maleic anhydride grafted with polyethylene into HDPE composites with halloysite nanotubes (HNTs) contributes to an increase in interfacial adhesion, which favorably increases thermal stability. The strengthening effect was negligible in that case, which was explained by the deformation of HNTs due to shear forces during processing.

Halloysite is a double-layered mineral belonging to the kaolin group; it has gained recognition due to its large specific surface area, free spaces inside the structure, and the differentiated structure of the individual layers. Its distinctive property is the presence of water between adjacent tetrahedral and octahedral layers. Halloysite may be found as plates, tubes, and/or mixed structures. The outer surface of halloysite consists of Si–O–Si siloxane groups and Si–OH silanol groups, while the inner surface is made up of Al–OH groups [20–23]. The material generally shows good dispersion in the polymer matrix, even in an unmodified form, but when at higher concentrations (>10% by weight), it can form agglomerates [24,25]. Another major limitation of halloysite applications involves insufficient adhesion between the outer, negatively charged surface of the nanotubes and non-polar polymers, especially polyolefins, which can, however, be improved by modifying the mineral surface or using compatibilizers [26,27].

One effective method for chemical modification of the external surface of HNTs involves the application of silane coupling agents [28,29]. A two-step method is also used, involving initial activation of the surface with acids/alkalis to eliminate impurities and increase the specific surface area of the material [30–32], followed in the second step, i.e., grafting with silanes [12,33]. Sun et al. [34,35] found that the activation of the surface of halloysite nanotubes with acids and alkalis prior to grafting with silanes contributed to increased reactivity of their surface, resulting in increased strength and thermal resistance of epoxy resins containing modified HNTs. In contrast, physical modification of halloysite leads to van der Waals interactions, hydrogen bonds, or electrostatic forces with the polymer matrix. Wang et al. [36,37] carried out a physical modification method for bamboo fibers through impregnation with inorganic CaCO₃ nanoparticles. They found that impregnating the fibers was an effective way to improve the interfacial interactions between them and the HDPE matrix, which resulted in improved tensile properties. Carrera et al. [38], for their part, used polyvinyl alcohol-modified montmorillonite as a filler for HDPE films. They reported improved thermal properties and reduced CO₂ permeability compared to pure HDPE.

The use of halloysite nanotubes as HDPE fillers has been reported in the literature [19,39–41], with unmodified filler being the most commonly used. Despite the presence of numerous HNT agglomerates in the matrix, an increase in the elastic modulus [41] and heat resistance of the polymer was found [40]. In addition, a recent literature report indicates the potential application of HNTs for packaging production [42].

There are many reports regarding surface modification of halloysite nanotubes by alkalization [43–45] and silanization using vinyltrimethoxysilane [46], (N,N-dimethylaminopropyl) trimethoxysilane [47], 3-aminopropyltriethoxysilane [48], (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane [49], 3-methacryloxypropyltrimethoxy [50], and (3-Mercaptopropyl) trimethoxy silane [51]. Studies where alkalization and silanization are used simultaneously using sodium hydroxide and 2-(3,4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane [52] are also available. On the other hand, hexamethyldisilazane (HMDS) was used for surface modification of anodic aluminum oxide [53], nanoclay [54], and organoclays [55].

In contrast, the two-step halloysite surface modification by alkalization and grafting with hexamethyldisilazane and the use of functionalized material as a filler for waste-derived high-density polyethylene have not yet been described. The expected result of the modification of HNTs is to obtain a favorable structure and, consequently, functional properties of HDPE composites associated with a homogeneous dispersion and increase in the interactions between polymer and filler. The effectiveness of modified HNTs as high-density polyethylene nanofillers was evaluated based on structure studies of HDPE composites. Comparative studies of polyethylene composites modified with alkalized halloysite were also carried out.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

High-density polyethylene (HDPE) Tipelin BA 550–13 by Tiszai Vegyi Kombinát Nyrt (Tiszaújváros, Hungary) from the waste of thin-walled pipes generated in the milling ($MFR_{190\text{ °C}/21\text{ kg}/8/2} = 39.2\text{ g}/10\text{ min}$, density $0.946\text{ g}/\text{cm}^3$) was used to prepare the composites. As the filler, halloysite nanoclays (HNT) (linear pattern: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) purchased from Merck (Darmstadt, Germany), (CAS number 1332–58–7) with a molecular weight of $294.19\text{ g}/\text{mol}$ were used. Hexamethyldisilazane (HMDS), $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ with 99% purity and $M_w = 161.39\text{ g}/\text{mol}$ (CAS Number 999–97–3), purchased from Merck (Germany), sodium hydroxide (NaOH) and toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) purchased from Sfere Sim (Lviv, Ukraine) were used for HNT modification. All of the chemical reagents were used without further purification.

2.2. HNTs Modification

2.2.1. Alkali Treatment

Sodium hydroxide is a commonly used alkali for surface hydroxylation and thinning the walls of HNTs. The HNTs (50 g) were dispersed in distilled water (410 mL) and NaOH (0.24 g) was added to the suspension. The mixture was stirred with a magnetic stirrer for 5 h at room temperature. The resulting solid phase of alkali-treated HNTs was then filtered and washed several times with water to pH 7 and separated by centrifugation. The prepared alk-HNT was dried at 110 °C for 2 h.

2.2.2. Modification of HNTs by Hexamethyldisilazane (HMDS)

The grafting of hexamethyldisilazane to alk-HNTs' surface was conducted following the procedure. First, 5 mL of HMDS was dispersed in 100 mL of toluene for 1 h. The 17 g alk-HNT sample was added to the HMDS/toluene solution and suspension was refluxed at 60 °C for 4 h under constant stirring and 4 h without heating. Toluene was chosen because it is the best solvent according to [51]. The modified powder was filtered and washed with toluene a few times to remove the HMDS excess. Then the hexamethyldisilazane-modified HNTs were dried for 2 h at 110 °C to remove surface-adsorbed moisture. The HMDS amount, necessary for uniform distribution onto the HNTs' surface, was calculated according to Equation (1):

$$m(\text{HMDS}) [\text{g}] = m(\text{HNTs}) \times S(\text{HNTs}) / \text{SSW}(\text{HMDS}) \quad (1)$$

where $m(\text{HMDS})$ is mass of HMDS, g; $m(\text{HNTs})$ is mass of HNTs, g; $S(\text{HNTs})$ is surface area of HNTs, $S = 64\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (according to Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA); $\text{SSW}(\text{HMDS})$ is specific wetting surface of HMDS, $\text{SSW} = 485\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. The scheme of hydrophobic surface modification of the HNTs through hexamethyldisilazane (HMDS) grafting is depicted in Figure 1.

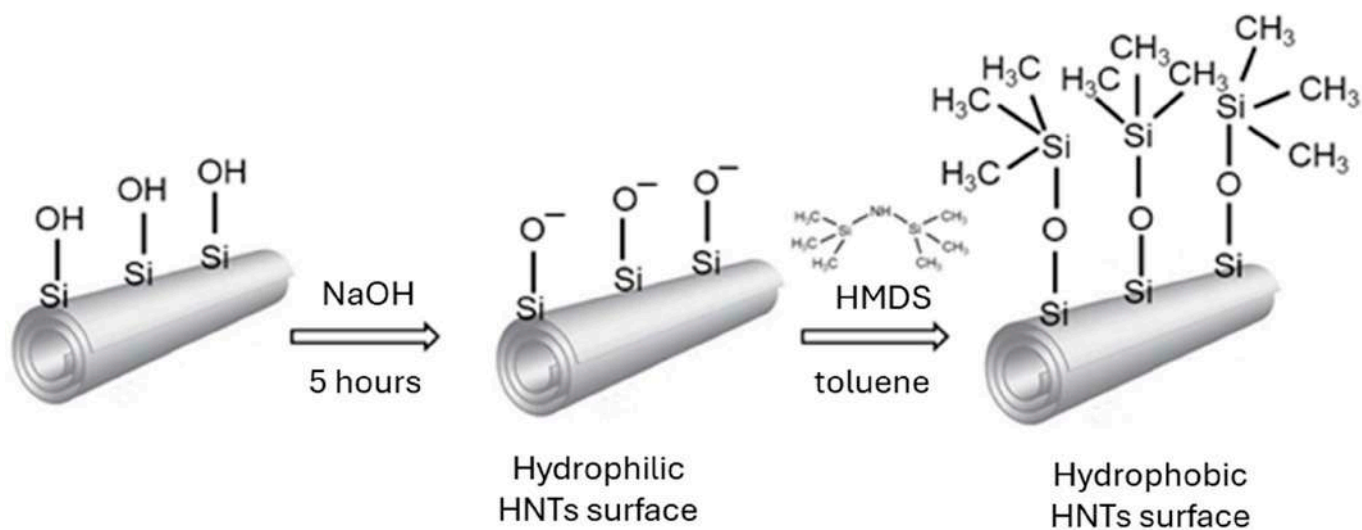


Figure 1. Scheme of possible hydrophobic surface modification of the HNTs through hexamethyl-disilazane (HMDS) grafting.

2.3. Characterization Methods of HNTs and Modified HNTs

X-ray patterns were recorded on a STOE STADI P diffractometer (Darmstadt, Germany) with a Cu $k\alpha$ anode ($\lambda = 0.154$ nm) in the range of angles $2\theta = 4\text{--}100^\circ$. Determination of the peak positions on the diffraction patterns was performed using Rietveld analysis. The X-ray diffraction allows us to determine the phase composition of crystalline samples.

The specific surface area was determined by the multipoint Brunauer–Emmett–Teller method (BET) using Micromeritics' Gemini VI instrument. Samples were desorbed at 110°C for 8 h in helium flow before measurement.

Infrared spectra (IR) were recorded with a Specord M80 spectrophotometer (Carl Zeiss, Oberkochen, Germany). The samples were ground with KBr in a 1:100 ratio and pressed into pellets. The IR spectra were recorded in the frequency range $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ (number of scans: 64).

Air-dried, uncoated samples were examined by scanning electron microscopy (SEM) using a variable pressure field emission scanning electron microscope (FEI Quanta 200).

2.4. Preparation of HDPE/HNT, HDPE/alk-HNT, HDPE/m-HNT Composites

Halloysite powders were kept in a vacuum oven at 80°C for 24 h to remove absorbed moisture before mixing. Mixtures of polyethylene successively with the halloysite (HDPE/HNT), the alkalized halloysite (HDPE/alk-HNT), and the HMDS-modified halloysite (HDPE/m-HNT) were prepared by mixing with the use of a high shear mixer. The weight percentage of fillers in HDPE mixtures was 1 wt%, 3 wt%, and 5 wt%. The mixtures were processed in the plasticized state by kneading in the chamber of a Brabender FDO 234H type plastographometer with a wall temperature of 185°C , using a rotation speed of the main rotor of 30 min^{-1} , with a friction of 1:1.5. The kneading duration was 15 min. Unfilled HDPE was processed under identical conditions.

The plasticized materials were pressed at 185°C at a pressure of 20 MPa using a hydraulic press to obtain moldings of $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ in size with a thickness of 2 and 4 mm, which were subjected to colorimetric tests after visual evaluation. The composition of the mixtures and their determinations are shown in Table 1.

Table 1. Composition and determination of high-density polyethylene (HDPE) composites.

Sample	Filler Type	Filler Content, wt%
HDPE		0
HDPE/1HNT		1
HDPE/3HNT	raw halloysite (HNT)	3
HDPE/5HNT		5
HDPE/1alk-HNT		1
HDPE/3alk-HNT	alkalized halloysite	3
HDPE/5alk-HNT		5
HDPE/1m-HNT		1
HDPE/3m-HNT	Bis(trimethylsilyl)amine (HMDS)-modified halloysite	3
HDPE/5m-HNT		5

2.5. Testing Methods of HDPE/HNTs Composites

The structure of prepared composites was determined using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The study was carried out using an Alpha apparatus from Bruker, by the ATR (reflective) technique, in the range of 4000–500 cm^{-1} , 40 scans at a resolution of 4 cm^{-1} were applied.

The morphology of prepared composites was characterized by a scanning electron microscope Quanta FEG 250 (FEI) in low vacuum conditions at a pressure of 70 Pa with a beam energy of 10 keV. EDS analysis was realized with an electron beam energy of 20 keV using an EDS Octane SDD detector (EDAX).

Determination of the color of the composites was carried out with a Chroma Meter CR-410 Konica Minolta (Japan) colorimeter using a D65 light source, a 10° observer on the CIE $L^*a^*b^*$ scale. On this scale, L^* denotes the brightness (0–100), a^* the proportion of red/green color (–150–150), and b^* the proportion of yellow/blue color (–150–150). The color measurement of each sample was repeated 3 times.

From the color parameters $L^*a^*b^*$, the color differences of the obtained HDPE/HNTs composites were determined using the following formula:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2)$$

where ΔE is the color difference; L^* , a^* and b^* are color parameters.

The color interpretation was based on the following ranges of ΔE values [56]:

$\Delta E < 1$ —unrecognizable difference;

$1 < \Delta E < 2$ —difference recognizable only by an experienced observer;

$2 < \Delta E < 3.5$ —difference recognizable by the observer;

$3.5 < \Delta E < 5$ —clear color difference;

$\Delta E > 5$ —the observer gets the impression of two different colors.

Determined color parameters in the CIELAB system were converted to the RGB color model [57]. In the RGB color model, red, green, and blue primary colors of light are added together in various ways to reproduce a broad array of colors. The RGB color parameters were used to present the effect of filler presence.

The thermal investigations were performed by the differential scanning calorimetry method (DSC) using the Phoenix DSC 204 F1 Netzsch apparatus in standard conditions. Samples of 5–8 mg were heated from 20 to 220 °C at a temperature rate of 5 °C/min.

3. Results

3.1. Effects of Halloysite Modification

The effect of alkali treatment and surface modification on the structure of HNTs was analyzed by XRD. The XRD patterns for raw HNTs, alkali-activated HNTs, and

HNTs/HMDS are depicted in Figure 2. According to X-ray diffraction analysis, the main phase in raw HNTs is halloysite-(7 Å) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (JCPDS-29-1487) with a hexagonal crystal system. It can be seen from Figure 2 that all the samples exhibit a (001) diffraction peak at $2\theta = 12.114^\circ$, characteristic of the halloysite-(7 Å) phase. The other main reflections are observed at degrees $2\theta = 12.114; 20.073; 24.572; 35.023; 37.934; 54.547; 62.587$, which are in good agreement with other studies [58,59]. The parameters of the crystal lattice of raw HNTs are $a = 5.133 \text{ \AA}$ and $c = 7.160 \text{ \AA}$. The quartz phase (JCPDS-46-1045) was in a trace. After alkali treatment and HMDS modification, the pattern of HNTs does not change significantly. The observed nonsignificant increase in the peak area and intensity on (001), (100), and (002) plain (inset in Figure 2) is the evidence of the bindings of the trimethylsilyl groups to the HNTs' surface [60]. The average apparent crystalline size (D) has been calculated from the full width at half-maximum (FWHM) of the (001) peak using the Scherrer equation: $D = k \cdot \lambda / [\beta_{1/2} \cdot \cos\theta]$, where k is constant ($K = 0.9$), λ is 1.5406 \AA (Cu radiation wavelength), $\beta_{1/2}$ is the full width at half-maximum (in radians), and θ is the angle at maximum intensity. The calculated average apparent crystalline size of raw HNTs is 5.9 \AA , $D(\text{alk-HNTs}) = 6.5 \text{ \AA}$, $D(\text{m-HNTs}) = 6.6 \text{ \AA}$.

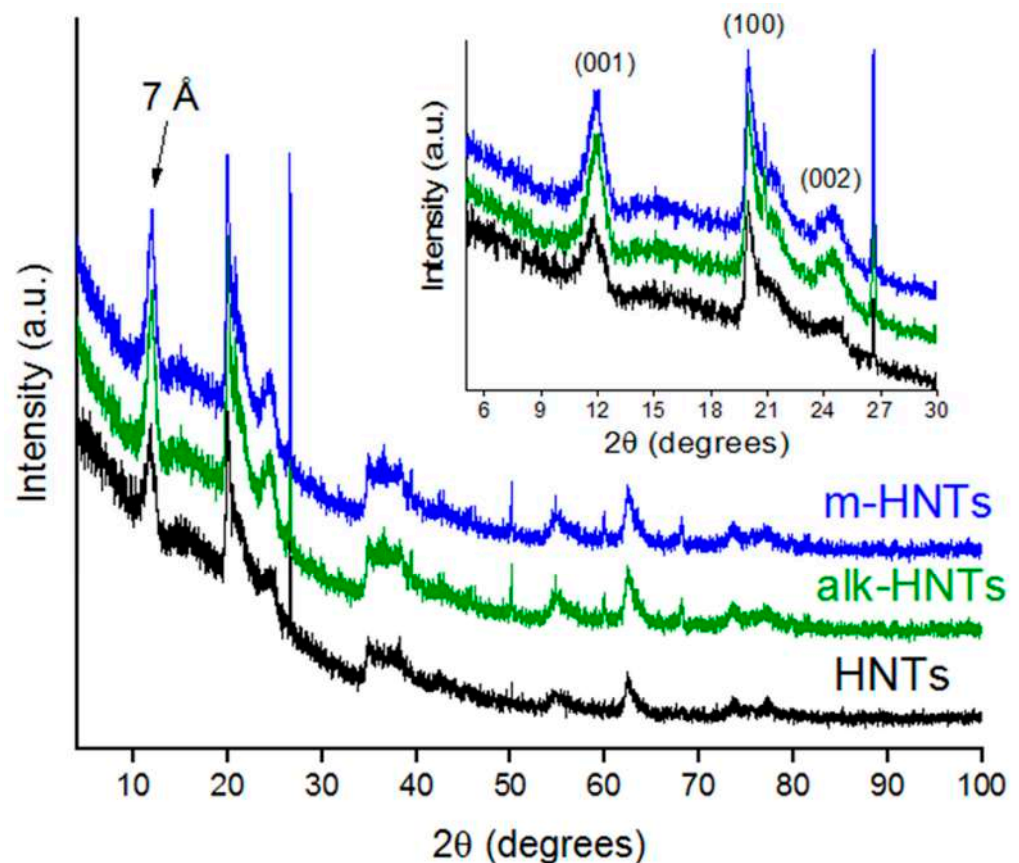


Figure 2. XRD patterns of HNTs before and after alkali treatment and HMDS modification.

The IR spectra of all types of HNTs (Figure 3) show the $\text{Al}_2\text{O}-\text{H}$ stretching absorption bands at 3694 and 3626 cm^{-1} , each OH-group being bonded to two aluminum atoms [59]. The peaks observed at 906 and 1001 cm^{-1} were also characteristic of all HNTs and are attributed to the Al-OH and Si-O-Si bonds, respectively [60]. The bands at 792 , 749 , and 524 cm^{-1} represent the Si-O-Al bonds. The peaks at 674 cm^{-1} and 412 cm^{-1} can be assigned to the Al-OH bonds and Si-O bonds, respectively [61]. The IR spectrum of HNTs modified with HMDS in the presence of toluene as solvent was changed by the appearance of new peaks. The spectrum shows new strong bands for HMDS-modified HNTs at 2920 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} . They represent the C-H stretching vibrations that occur at $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$. In the area at $1470-790 \text{ cm}^{-1}$ one weak peak appears at 1261 cm^{-1} , which

corresponds to the Si–CH₃ symmetric deformation [51,53]. These peaks are evidence of chemical modification of the HNTs' surface as a result of condensation reaction between the surface of OH-groups onto HNTs and the trimethylsilyl groups of organosilicon modifier. The grafting of the (CH₃)₃Si-groups to the HNTs' surface causes their hydrophobic nature.

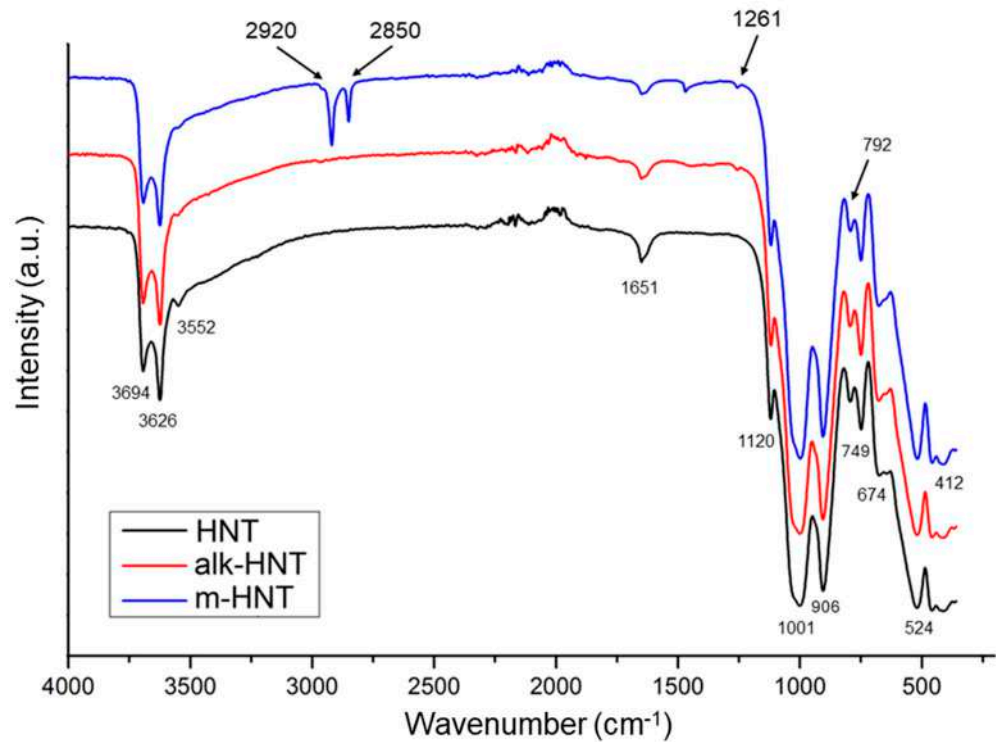


Figure 3. IR-spectra of HNTs surfaces before and after modification.

The specific surface area of HNTs ranges from 22 to 82 m²g^{−1} [21,44,62], and halloysite with specific surface areas of 32 m²g^{−1} [63], 65 m²g^{−1} [64] and 64 m²g^{−1} [65] was introduced into the HDPE matrix. Determined by the low-temperature nitrogen sorption method, the specific surface area of the raw halloysite used in our study was 50.46 m²g^{−1}. The alkalization carried out before the grafting reaction contributed to increasing the specific surface area of the halloysite to 72.72 m²g^{−1}. An increase in the specific surface area of halloysite as a result of alkalization with NaOH was observed by White et al. [45]. They found that alkalization for 24 and 84 days contributed to an increase in the initial specific surface area of 24.3 m²g^{−1} by 46%, which was explained by a reduction in the thickness of the nanotube walls leading to their disruption and disintegration. Treatment with acid or alkali increases the specific surface area and changes the morphological form of halloysite due to the removal of impurities, and dissolution of HNT structures leading to the increase in the internal diameter of the HNTs' lumen and surfaces and pores by the roughness treatment, as reported in [66,67].

The introduction of HMDS functional groups results in a reduction in the specific surface area of the halloysite to 67.49 m²g^{−1}, which confirms an efficient silanization process [31,68]. Similar results were described by Sun et al. [34], who activated the surface of the halloysite with a mixture of H₂SO₄ and H₂O₂ and then grafted with aminosilanes. The first washing step increased the specific surface area, while the second step associated with silanization led to a more than twofold reduction in specific surface area relative to the alkalinized material. Despite the reduction in the specific surface area of HMDS-modified HNTs samples compared to alkali-treated HNTs, BET values are still higher compared to unmodified halloysite, which is beneficial to obtain better interaction between HNTs and HDPE.

The morphology of fillers was characterized by SEM, as shown in Figure 4A–I. The images of raw halloysite (Figure 4A–C) show dispersed halloysite nanotubes, which tend

to form small aggregates with a maximum area of 2 μm . The surface of the nanotubes, with outer diameters ranging from 40 to 80 nm and lengths ranging from 200 to 1000 nm, is smooth and homogeneous. Based on SEM microphotographs, similar dimensions and structure have been described in previous articles [15,69,70].

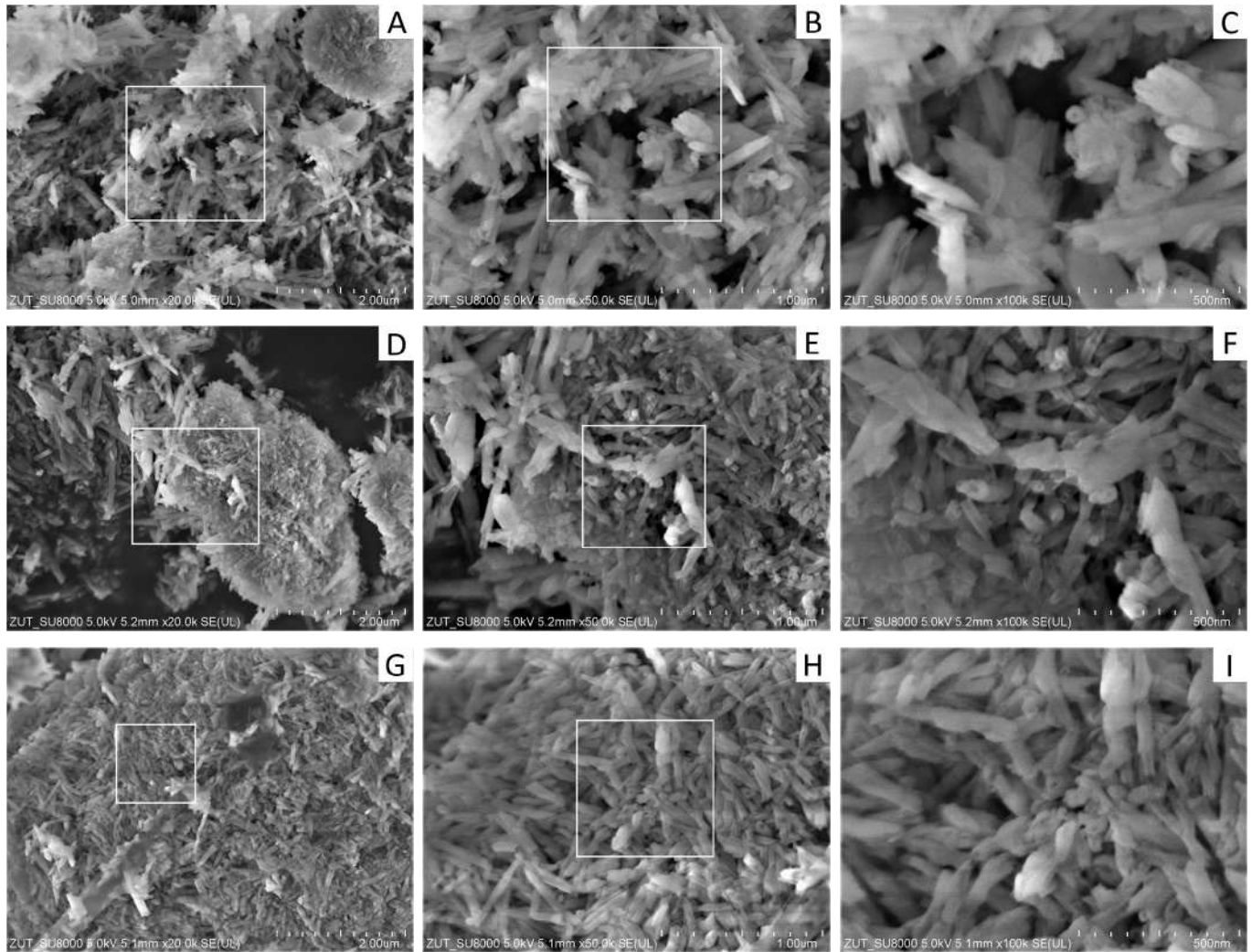


Figure 4. SEM microphotographs of (A–C) raw halloysite, (D–F) alkalized halloysite, (G–I) HMDS-modified halloysite.

As shown in the image of alkalized halloysite (Figure 4D–F), agglomerates of nanotubes ranging from 3 to 4 μm were observed. The length of the nanotubes did not change while their outer diameter increased and ranged from 60 to 100 nm. A similar effect of changing dimensions of halloysite nanotubes after alkalization reaction was described in previous articles [45,71,72]. Alkaline treatment of the surface of halloysite nanotubes leads to an increase in the inner diameter by reducing the wall thickness, which is not accompanied by a change in its length.

Halloysite nanotubes grafted with silanes are shown on the SEM microphotographs (Figure 4G–I). The dimensions of halloysite nanotubes have decreased, with their length ranging from 200 to 800 nm and outer diameter from 30 to 60 nm. Halloysite nanotubes with a smaller diameter and shorter length were also obtained by Albdiry and Yousif [46], who modified the surface of the nanotubes with vinyltrimethoxysilane without prior surface treatment with acids or alkalis.

As a result of silanization, HNTs have a much more pronounced tendency to form agglomerates (Figure 4G), with the largest agglomerates being about 10 μm in size and

occupying the entire surface of the analyzed SEM image. The packing density of HNT aggregates is also higher compared to that of alkali-treated HNTs. A similar tendency to form agglomerates after the silanization reaction was reported by Abu El-Soad et al. [73]. Chen et al. [50] described the beneficial effect of silanization of the surface of halloysite nanotubes while obtaining a material with better homogeneity. Both alkalization and silane modification did not affect the morphological shape of halloysite, while their size and degree of agglomeration changed.

3.2. Properties of HDPE/Halloysite Composites

3.2.1. Structure of HDPE/HNTs Composites

The results of the analysis of FTIR spectra of HDPE and HDPE composites with 5 wt% raw halloysite, alkali-treated halloysite, and modified HMDS are shown in Figure 5. In all spectra, two characteristic bands of high intensity are visible: the first at 2915 cm^{-1} , which corresponds to CH_2 asymmetric stretching and the second at 2850 cm^{-1} originating from CH_2 symmetric stretching of the methylene group. The next bands at 1460 cm^{-1} , which are attributable to CH_2 deformation vibrations, and at 720 cm^{-1} , corresponding to CH_2 rocking deformation, are also characteristic of high-density polyethylene [74–76].

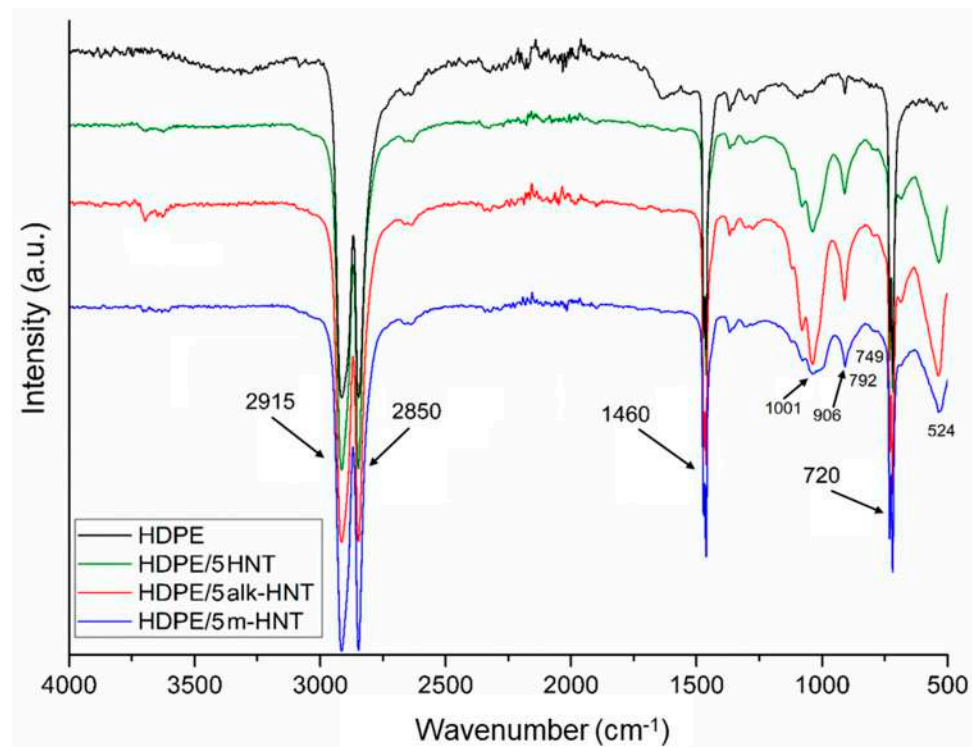


Figure 5. FTIR spectrum of HDPE/5HNT, HDPE/5alk-HNT, HDPE/5m-HNT composites.

On the FTIR spectra, all the characteristic bands in the range $3600\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$, $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, and $524\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, originating from the fillers introduced into the HDPE matrix, described in the spectra shown in Figure 3, may be found. The intensity of the band in the range $3600\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ in the case of the HDPE/5m-HNT sample, however, is lower compared to the intensity of this band on the spectrum of the HDPE/5alk-HNT sample, which may be due to the reaction of silane functional groups originating from unreacted HMDS residue on the nanotube surface under processing conditions, despite repeated washing with toluene. A similar effect was also observed for bands at 1001 cm^{-1} and 906 cm^{-1} .

On the spectrum of the HDPE/5m-HNT composite, the presence of bands confirming the modification of the HNT surface by grafting with $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -groups is not detectable; the bands at 2920 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} that are characteristic of HMDS-modified HNTs, found in Figure 3, are covered by bands in that range originating from polyethylene. However,

when Fourier transform infrared spectroscopic method with attenuated total reflectance (FTIR-ATR) is used to evaluate the structure of samples of polymer composites obtained in the plasticized state, a lower intensity or even absence of bands from the filler is often found. The probable reason for this is the composite structure formed under processing conditions, where the filler particles are “embedded” in the melted polymer, and in addition, due to its rheological characteristics in the surface layer of the samples, a skin is formed, in which the polymer is the dominant phase [77,78]. The reflection technique was used to evaluate the structure, so the described effects may be the reason for the absence of the presence of the band recorded for HNTs modified by HMDS at 1261 cm^{-1} , evidencing Si-CH₃ symmetric deformation.

The influence of filler’s presence on the composites’ appearance was observed by measuring color parameters L* (lightness: 0 for black and 100 for white), a* (a* > 0 for red and a* < 0 for green), b* (b* > 0 for yellow and b* < 0 for blue) and ΔE (total color difference).

The colorimetric analysis of the materials is shown in Table 2. The highest value of the L* parameter, and therefore the brightest color, was recorded for HDPE. A gradual increase in the amount of filler in the HDPE matrix, regardless of its type, contributed to a decrease in the L* value, so that the composite was perceived as darker. The highest L* value was observed for HDPE composites with HMDS-modified HNT, while the lowest value was observed for HDPE composites with raw halloysite.

Table 2. Color parameters of plates obtained upon processing.

Sample	L*	a*	b*	R (Red)	G (Green)	B (Blue)	ΔE	Color
HDPE	85.96 (±0.23)	1.30 (±0.13)	2.41 (±0.31)	219	214	210	0.0 (±0.63)	
HDPE/1HNT	81.62 (±0.28)	2.05 (±0.11)	6.43 (±0.24)	211	201	191	5.9 (±0.47)	
HDPE/3HNT	63.44 (±0.41)	3.28 (±0.21)	10.85 (±0.33)	165	151	134	24.0 (±0.55)	
HDPE/5HNT	63.94 (±0.34)	4.66 (±0.19)	13.91 (±0.37)	170	152	130	25.0 (±0.62)	
HDPE/1alk-HNT	83.85 (±0.32)	1.73 (±0.18)	7.62 (±0.19)	217	208	195	5.6 (±0.42)	
HDPE/3alk-HNT	76.81 (±0.27)	4.63 (±0.11)	12.56 (±0.21)	205	186	167	14.0 (±0.29)	
HDPE/5alk-HNT	67.24 (±0.37)	7.89 (±0.14)	14.64 (±0.23)	185	158	138	23.2 (±0.41)	
HDPE/1m-HNT	85.87 (±0.21)	1.41 (±0.16)	4.82 (±0.28)	220	214	206	2.4 (±0.46)	
HDPE/3m-HNT	79.79 (±0.56)	3.19 (±0.18)	11.05 (±0.31)	210	195	177	10.7 (±0.52)	
HDPE/5m-HNT	73.67 (±0.42)	5.67 (±0.20)	14.38 (±0.36)	199	177	155	17.6 (±0.68)	

Positive a* and b* values were recorded for both pure HDPE and composites, which translates into red and yellow color of the composites, respectively. With an increase in the proportion of filler in the HDPE polymer matrix regardless of its type, an increase in the values of color coordinates a* and b* is observed, indicating a higher proportion of red and yellow color. The highest values of a* and b* were recorded for the HDPE composite with 5 wt% alkalized halloysite.

Higher values of the L* parameter and, simultaneously, lower values of the a* and b* parameters of pure HDPE were recorded by Mohammadi et al. [79], who conducted colorimetric analysis of HDPE and LDPE films. The prepared films are transparent and achromatic materials accounting for the higher value of the L* parameter and lower values of the a* and b* parameters compared to the HDPE plates analyzed.

The ΔE value of the HDPE plate with the addition of 1 wt% HMDS-modified halloysite was in the range of $2 < \Delta E < 3.5$, which implies that the color difference is discernible by the observer. The other prepared HDPE composites exhibited a value of $\Delta E > 5$, which implies that the observer gets the impression of two different colors. The HDPE/m-HNT composite plates had the lowest ΔE values, which implies that of the composites tested, they were the ones with the least separation/difference from the unfilled material. The HDPE/HNT composites showed an approximate 44% increase in ΔE values compared to the HDPE/m-HNT composites.

The morphology of the composites obtained was evaluated by analyzing images from scanning electron microscopy (Figure 6A–F) where red arrows mark the locations of halloysite agglomerates. The fracture surface (Figure 6A,B) of the HDPE/5HNT composite demonstrates the brittle nature of the fracture. Numerous evenly distributed filler agglomerates with a diameter of about 5 μm are observed. Larger filler agglomerates of approx. 25 μm may be seen, which exhibits an uneven surface and shape. Similar observations were reported by Singh et al. [19], who noted the presence of HNT agglomerates in the HDPE matrix at contents greater than 5 wt% by weight. The issue of material aggregation was solved using a compatibilizer that favorably affects the dispersion of the filler in the matrix.

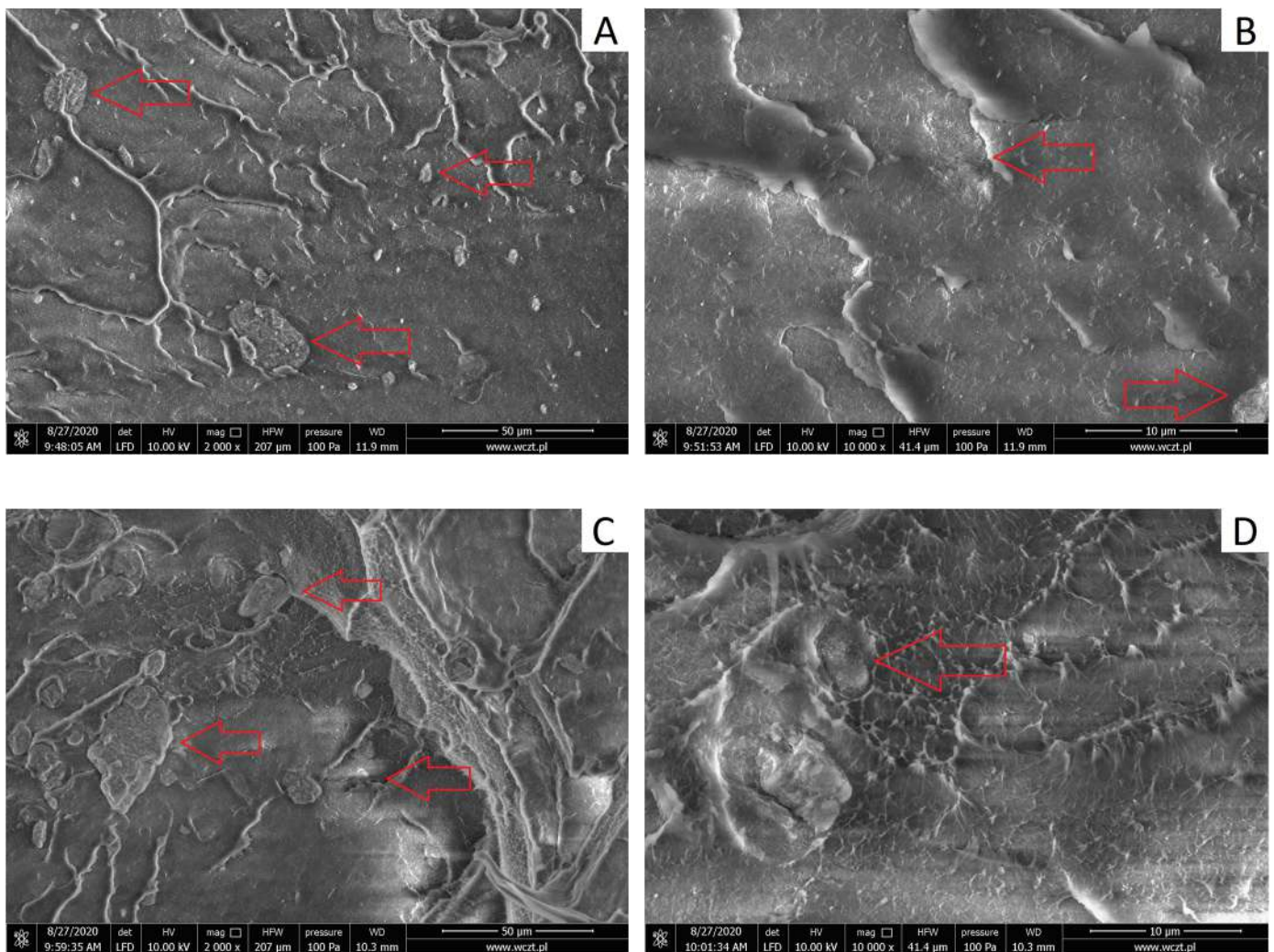


Figure 6. Cont.

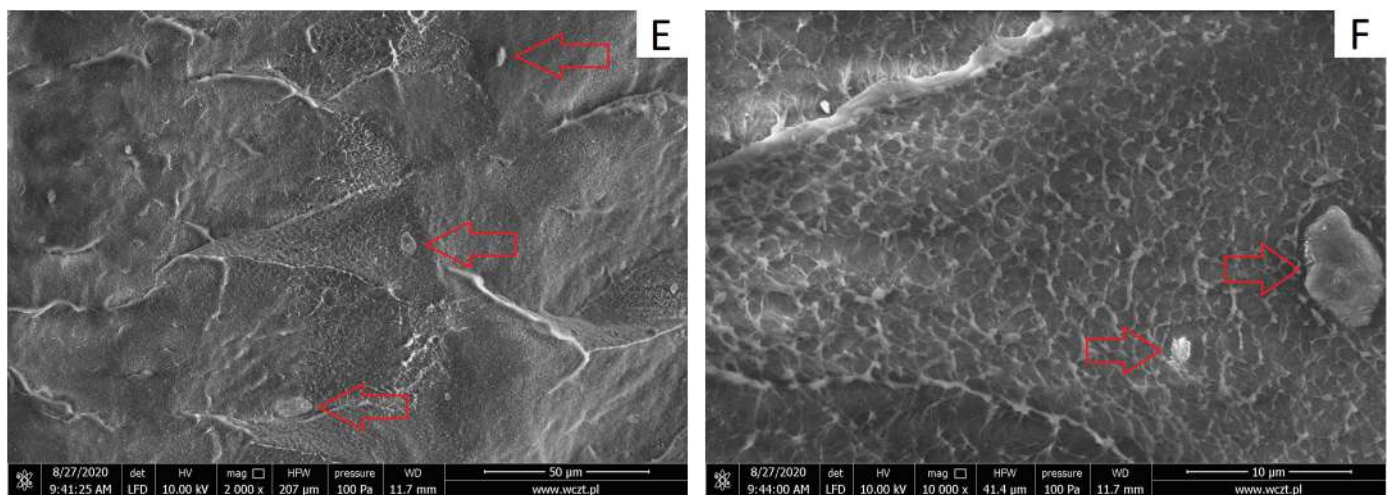


Figure 6. SEM microphotographs of the prepared composites: (A,B) HDPE/5HNT, (C,D) HDPE/5alk-HNT, (E,F) HDPE/5m-HNT.

When analyzing the fractures (Figure 6C,D) of the HDPE/5alk-HNT composite, we observe a similar trend of filler agglomeration in the polymer matrix. Numerous agglomerates of approx. 10 µm are not uniformly distributed in the polymer matrix and form larger clusters of up to 40 µm. In the area where the clusters of filler agglomerates occur, a change in the surface to a ductile, irregular one with visible deformation of the polymer matrix was observed. The presence of agglomerates of alkalized halloysite in the polymer matrix is due to the different surface characteristics of the two materials, while the bonding to the polymer matrix is so strong that the filler particles are permanently embedded in the matrix.

A distinct change in the characteristics of the fracture surface was observed for the HDPE/5m-HNT composite (Figure 6E,F). The microphotograph (Figure 6E) shows adjacent areas differing in appearance, i.e., with a flat, smooth surface and a plastic, ductile surface. Modification with silanes contributed to a relatively homogeneous dispersion of the filler in the polymer matrix with single agglomerates with a maximum diameter of approx. 5 µm, which indicates that the processing in the molten state contributed to the reduction in agglomerates of silane-grafted halloysite. Similar observations of surface morphology were described by Chaudhry et al. [80] for HDPE composite with graphite and expanded graphite, with the described effects observed for samples with 20 wt% of filler. In our study, a change in the surface characteristics of HDPE was found with 5 wt% by weight. Different results were presented by Du et al. [81], who noted the presence of numerous clusters of silanized halloysite on the surface of maleic anhydride-grafted polypropylene with stronger adhesion at the polymer-filler interface.

Figure 7 shows SEM/EDS maps of HDPE matrix composites with 5 wt% of fillers. The presence of elements such as carbon, oxygen, silicon, and aluminum was reported and color-coded for identification. The presence of carbon (purple color) is due to the chemical composition of the HDPE polymer matrix. The presence of halloysite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) agglomerates in the HDPE matrix is indicated by agglomerates of oxygen (green), aluminum (blue), and silicon (pink). The locations of filler agglomerates marked on the SEM/EDS maps are consistent with the SEM microphotographs (Figure 6). The agglomerates with the largest diameter were observed in HDPE/alk-HNT composites. In contrast, single agglomerates of approx. 5 µm were observed on the HDPE/m-HNT composite surface. In addition to the identification of filler agglomerates, regularly occurring, single filler particles are visible across the surface.

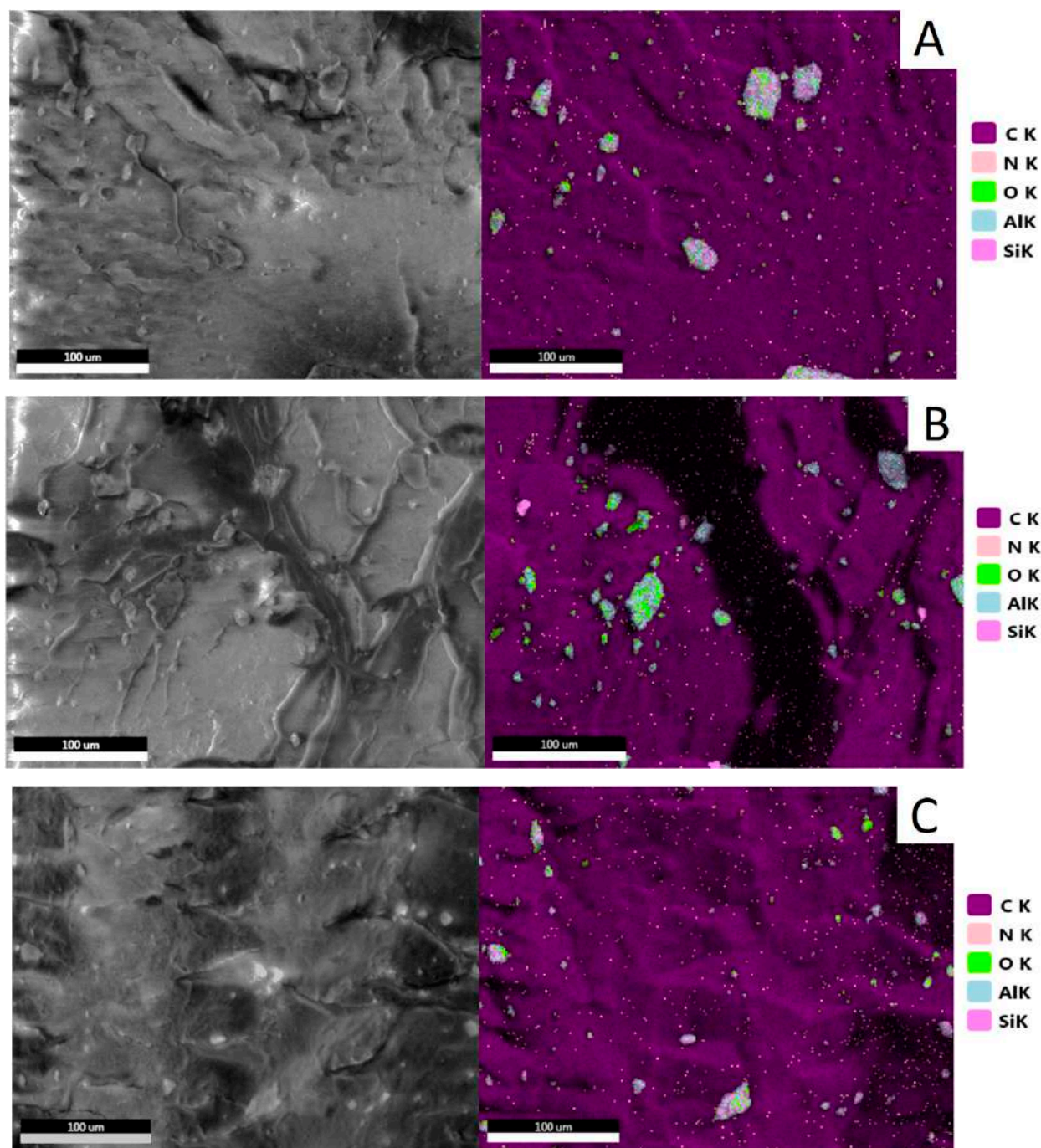


Figure 7. EDS maps: (A) HDPE/5HNT, (B) HDPE/5alk-HNT, (C) HDPE/5m-HNT.

The EDS data of the SEM/EDS are shown in Figure 8. The highest intensity of the bands was observed for the composite with raw halloysite, which is consistent with the FTIR analysis (Figure 5), where high-intensity bands associated with the presence of silicon, aluminum, and oxygen were observed at 1001 cm^{-1} and 906 cm^{-1} . Both alkalization and HMDS grafting of the halloysite surface resulted in lower band intensities. The lowest intensity of silicon and aluminum bands was noted for HMDS-modified halloysite. The HMDS functional group attached to the halloysite surface contained additional silicon, so the band intensity here should increase. This means that the EDS method is not effective for quantifying the silane content [82,83].

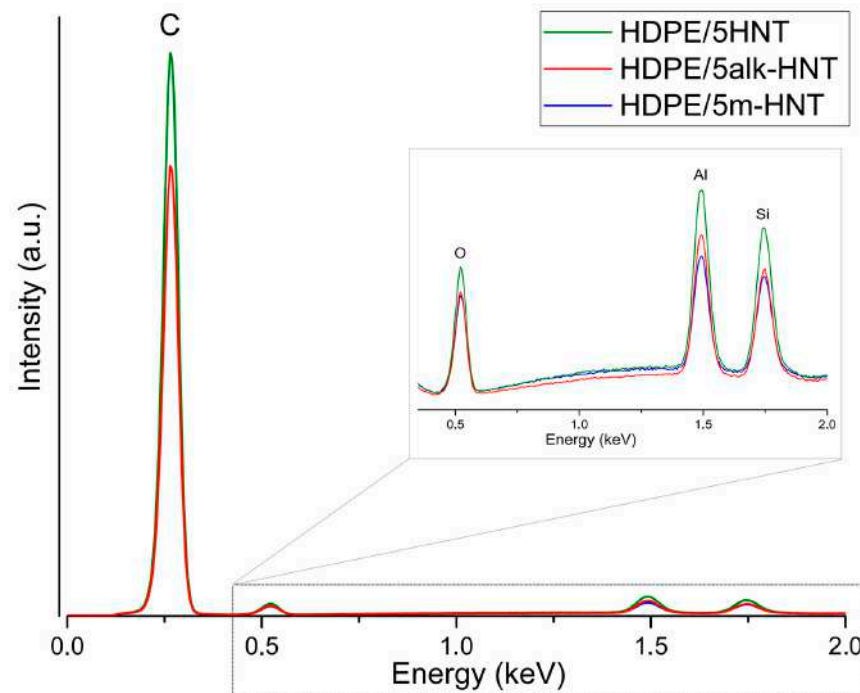


Figure 8. Elemental EDS mapping of composites with 5 wt% raw halloysite, alkalized halloysite, and HMDS-modified halloysite.

3.2.2. Thermal Properties of HDPE/HNTs Composites

The thermal history appears in the DSC thermograms when recording the thermal effects occurring during the first heating. Therefore, to evaluate the effect of the filler used, excluding the influence of the temperature conditions of wafer formation, the DSC thermograms obtained during the second heating cycle and second cooling cycle of HDPE samples and selected composite systems containing 5 wt% filler, shown in Figure 9, were used for the analysis.

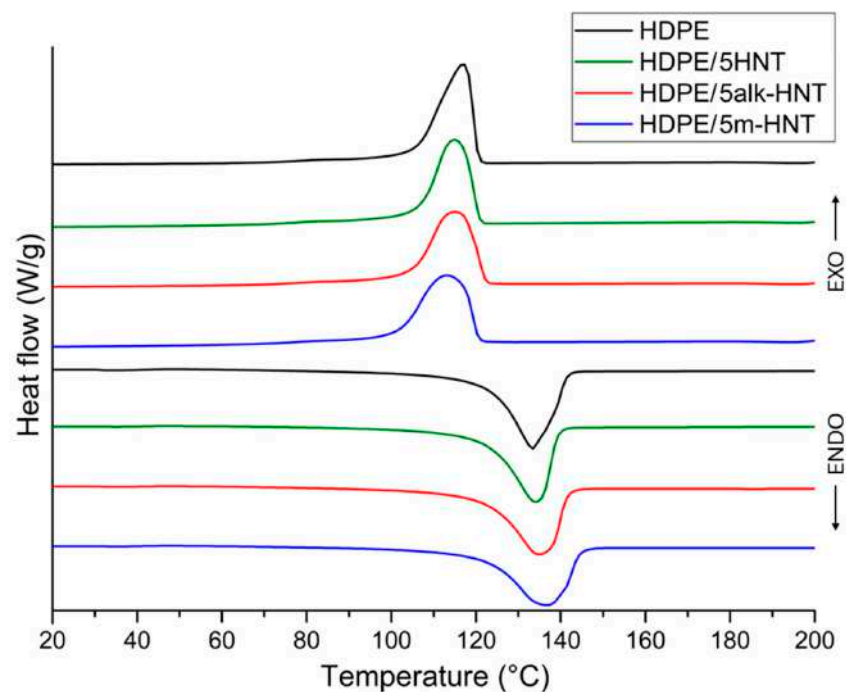


Figure 9. DSC curves of HDPE and HDPE/5HNT, HDPE/5alk-HNT, HDPE/5m-HNT composites.

Table 3 summarizes the values of melting temperature (T_m), melting enthalpy (ΔH_m), crystallization temperature (T_c), and degree of crystallinity (X_c) determined from thermograms of unmodified HDPE and HDPE/HNT, HDPE/alk-HNT and HDPE/m-HNT composites. The degree of crystallinity was calculated from the following formula:

$$X_c = \Delta H_m / ((1 - w)\Delta H_m^0) \times 100\% \quad (3)$$

where ΔH_m is the melting enthalpy of the investigated materials (Jg^{-1}), ΔH_m^0 is the enthalpy of melting of fully crystalline HDPE of 293 Jg^{-1} , and w is the filler content [84].

Table 3. Overview of values T_m , ΔH_m , T_c , and X_c .

Sample	T_m , °C	ΔH_m , Jg^{-1}	T_c , °C	X_c , %
HDPE	133.4 ± 0.2	227.4 ± 0.6	116.9 ± 0.3	77.6 ± 0.3
HDPE/1HNT	132.8 ± 0.3	226.2 ± 0.2	117.7 ± 0.6	78.0 ± 0.2
HDPE/3HNT	134.3 ± 0.6	217.8 ± 0.5	115.7 ± 0.5	76.6 ± 0.3
HDPE/5HNT	134.0 ± 0.5	209.9 ± 0.5	114.8 ± 0.3	76.4 ± 0.2
HDPE/1alk-HNT	134.7 ± 0.2	224.3 ± 0.3	113.0 ± 0.5	77.3 ± 0.6
HDPE/3alk-HNT	134.0 ± 0.3	218.4 ± 0.2	116.6 ± 0.4	76.8 ± 0.5
HDPE/5alk-HNT	135.0 ± 0.4	212.5 ± 0.5	114.8 ± 0.2	76.3 ± 0.4
HDPE/1m-HNT	135.9 ± 0.4	227.5 ± 0.6	114.6 ± 0.5	78.4 ± 0.2
HDPE/3m-HNT	134.0 ± 0.3	221.5 ± 0.4	115.5 ± 0.3	77.9 ± 0.5
HDPE/5m-HNT	136.9 ± 0.6	213.5 ± 0.6	113.0 ± 0.2	76.7 ± 0.3

The degree of crystallinity of unmodified HDPE is 77.6%, while its melting point is $133 \text{ }^\circ\text{C}$ and its crystallization temperature is approx. $117 \text{ }^\circ\text{C}$; all data are consistent with the available literature [84,85].

The introduction of fillers up to 3 wt% does not significantly change the melting point of the composites compared to the T_m value of the HDPE sample. The slightly lower melting point of the HDPE/1HNT composite indicates the presence of crystalline structures with poorer ordering compared to those of unfilled HDPE [63].

The increase in melting point found for composites containing 5 wt% filler, regardless of the type, indicates better ordering of the polymer matrix crystallites. The higher T_m values of composites containing 5 wt% m-HNT compared to samples containing HNT and alk-HNT may confirm the slight beneficial effect of silane-modified halloysite on the quality of arrangement of the crystalline phase of the matrix and the better rearrangement and more perfect formation of crystals [65] and/or its more favorable dispersion in the matrix. This effect may result in an increase in the packing density of polyethylene macromolecules in the HDPE/5m-HNT composite compared to composites containing the same amount of HNT and alk-HNT fillers.

For all composites except HDPE/1HNT, the crystallization temperature was found to decrease by 0.3 to $3.9 \text{ }^\circ\text{C}$ compared to the T_c value of unfilled HDPE. In addition, the crystallization temperature decreases slightly with increasing filler concentration in the matrix. These results do not confirm the pronounced nucleating effect of HNT described in the literature [70,86]. The decrease in T_c with an increase in the proportion of HNTs indicates that the filler may disrupt the formation of crystalline structures of the matrix during its cooling, which indirectly indicates that the dispersion of HNTs is less homogeneous at higher concentrations in the matrix, which was also observed in paper [63].

The degree of crystallinity of unmodified HDPE is 77.6%, and the halloysite fillers used, regardless of type, only slightly affect the degree of crystallinity of the composites, the value of which ranges from 76.3 to 78.3%. The slight increase in the degree of crystallinity of the composites compared to HDPE may suggest that the filler in the smallest amount

used in the study is promoting the formation of crystallization nuclei. Gaaz et al. [87] noted that introducing raw halloysite or halloysite modified with urea and imides into the polypropylene matrix (PP) decreases crystallinity, while grafting the surface of halloysite with silanes prior to incorporation into the PP matrix resulted in an increase in the degree of crystallinity. In our case, we found no clear effect of the chemical treatment of halloysite on the degree of crystallinity of the composites; nevertheless, the HDPE/1m-HNT composite had the highest degree of crystallinity.

The literature data indicate that the values of melting and crystallization temperatures, as well as enthalpy and the degree of crystallinity, differ even for HDPE samples from a single source, which is due, in part, to the use of different test parameters, i.e., heating and cooling rates and/or the molecular weight of the polymer and the excipients used [64,88].

The findings of the analysis of thermal properties of low density polyethylene (LDPE) composites with halloysite nanotubes and compatibilizers were presented by Sikora [65], who found a higher crystallization temperature of the composites compared to the pure polymer and, at the same time, lower values of the melting point and enthalpy. In addition, the dependence of the reduction in melting point of the LDPE composite with increasing halloysite content in the polymer matrix can be established. The nucleating effect of halloysite leads to a reduction in the size of polycrystalline aggregates and an increase in the content of the crystalline phase.

4. Conclusions

Two-step chemical treatment of halloysite, successively by alkalization leading to an increase in the number of hydroxyl groups on the outer surface of the nanotubes, followed by silanization using hexamethyldisilazane, proved to be an effective modification method in terms of using the material as a filler for high-density polyethylene. The effectiveness of the chemical modification is evidenced by the presence of new strong bands for HMDS-modified HNTs at 2920 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} on the FTIR spectra, as well as slight changes in the XRD pattern (increase in surface area and peak intensity on the (001), (100) and (002) surfaces), evidence of binding of trimethylsilyl groups to the HNT surface. The change in the specific surface area of halloysite nanotubes determined by the BET method, which occurred as a result of alkalization and subsequent silanization, is related to the modification of the nanotube surface due to the attachment of hydroxyl and silane functional groups.

HDMS-modified halloysite nanotubes, and for comparison raw and alkalized ones, were introduced into the HDPE matrix by melt blending. Regardless of the type of halloysite used, the presence of filler agglomerates was detected on the fracture surface of the composites based on SEM/EDS observations. In the case of HDPE/5m-HNT composites, a change in character from smooth to ductile was observed; this confirmed the favorable dispersion of halloysite in the HDPE matrix. The brightness and color of HDPE matrix composites differ significantly from the parameters of the unmodified polymer and depend on the type and concentration of the halloysite. The least differences compared to the matrix were found for the HDPE/m-HNT samples, as evidenced by the lowest values of total color difference. Based on composite DSC analysis, it was found that the introduction of 5 wt% halloysite positively affects the quality of ordering of the crystalline phase of the matrix, especially HMDS-modified HNTs.

The research carried out within the scope of this study is an important contribution to the development of knowledge in the field of modification of halloysite nanotubes by silanization and the application of the mineral as a filler for HDPE. The positive effect of halloysite modification by silanization on the structural properties of HDPE matrix composites justifies further research. The potential application of HDPE composites as materials for packaging systems determines the direction of research related to the analysis of mechanical, thermal, barrier and biological properties.

Author Contributions: Conceptualization, M.W. and J.T.; methodology, M.W., T.T., K.S., J.S. and J.T.; software, M.W. and T.T.; formal analysis, M.W., T.T., K.S., J.S. and J.T.; investigation, M.W., T.T., K.S., J.S. and J.T.; resources, T.T., K.S., J.S. and J.T.; data curation, M.W. and T.T.; writing—original draft preparation, M.W., T.T., K.S., J.S. and J.T.; writing—review and editing, M.W., K.S. and J.T.; visualization, M.W., T.T., K.S., J.S. and J.T.; supervision, T.T., K.S. and J.T.; project administration, K.S. and J.T.; funding acquisition, K.S. and J.T. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Ministry of Education and Science Poland (BN-WTiICh-7/2022).

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding authors.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Plastic Europe. Plastics—The Fast Facts 2023. Available online: <https://plasticseurope.org/resources/publications/> (accessed on 1 March 2024).
2. Zhang, J.; Hirschberg, V.; Goecke, A.; Wilhelm, M.; Yu, W.; Orfgen, M.; Rodrigue, D. Effect of Mechanical Recycling on Molecular Structure and Rheological Properties of High-Density Polyethylene (HDPE). *Polymer* **2024**, *297*, 126866. [CrossRef]
3. Kulkarni, P.; Ravekar, V.; Rama Rao, P.; Waigokar, S.; Hingankar, S. Recycling of Waste HDPE and PP Plastic in Preparation of Plastic Brick and Its Mechanical Properties. *Clean. Mater.* **2022**, *5*, 100113. [CrossRef]
4. Uthpalani, P.G.I.; Premachandra, J.K.; De Silva, D.S.M.; Weerasinghe, V.P.A. Pyrolysis as a Value Added Method for Plastic Waste Management: A Review on Converting LDPE and HDPE Waste into Fuel. *Ceylon J. Sci.* **2023**, *52*, 277–296. [CrossRef]
5. Güney, O.; Bilici, İ.; Doğan, D.; Metin, A.Ü. Mechanical and Thermal Properties of Recycled Polyethylene/Surface Treated Hemp Fiber Bio-Composites. *Polym. Compos.* **2023**, *44*, 4976–4992. [CrossRef]
6. Pardalis, N.; Xanthopoulou, E.; Zamboulis, A.; Bikiaris, D.N. Olive Stone as a Filler for Recycled High-Density Polyethylene: A Promising Valorization of Solid Wastes from Olive Oil Industry. *Sustain. Chem. Environ.* **2024**, *6*, 100090. [CrossRef]
7. Xanthopoulou, E.; Chrysafi, I.; Polychronidis, P.; Zamboulis, A.; Bikiaris, D.N. Evaluation of Eco-Friendly Hemp-Fiber-Reinforced Recycled HDPE Composites. *J. Compos. Sci.* **2023**, *7*, 138. [CrossRef]
8. Deshmukh, R.K.; Hakim, L.; Akhila, K.; Ramakanth, D.; Gaikwad, K.K. Nano Clays and Its Composites for Food Packaging Applications. *Int. Nano Lett.* **2023**, *13*, 131–153. [CrossRef]
9. Bal, B.C. Mechanical Properties of Wood-Plastic Composites Produced with Recycled Polyethylene, Used Tetra Pak[®] Boxes, and Wood Flour. *BioResources* **2022**, *17*, 6569–6577. [CrossRef]
10. Charoensri, K.; Shin, Y.J.; Park, H.J. Innovative HDPE Composites Enriched with UV Stabilizer and Diatomaceous Earth/Zinc Oxide for Enhanced Seafood Packaging and Antimicrobial Properties. *Polymers* **2023**, *15*, 4577. [CrossRef]
11. Charoensri, K.; Shin, Y.J.; Kim, K.C.; Park, H.J. Active Packaging Material Based on Immobilized Diatomaceous Earth/Zinc Oxide/High-Density Polyethylene Composite for Sea Food and Products. *Polymers* **2022**, *14*, 5228. [CrossRef]
12. Lu, N.; Oza, S. Thermal Stability and Thermo-Mechanical Properties of Hemp-High Density Polyethylene Composites: Effect of Two Different Chemical Modifications. *Compos. Part B Eng.* **2013**, *44*, 484–490. [CrossRef]
13. Sobczak, L.; Brüggemann, O.; Putz, R.F. Polyolefin Composites with Natural Fibers and Wood-Modification of the Fiber/Filler-Matrix Interaction. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 1–17. [CrossRef]
14. Zaaba, N.F.; Ismail, H. Thermoplastic/Natural Filler Composites: A Short Review. *J. Phys. Sci.* **2019**, *30*, 81–99. [CrossRef]
15. Du, M.; Guo, B.; Cai, X.; Jia, Z.; Liu, M.; Jia, D. Morphology and Properties of Halloysite Nanotubes Reinforced Polypropylene Nanocomposites. *E-Polymers* **2008**, *8*, 130. [CrossRef]
16. Królikowski, W.; Rosłaniec, Z. Nanokompozyty Polimerowe. *Kompozyty* **2004**, *4*, 3–15.
17. Montanes, N.; Garcia-Sanoguera, D.; Segui, V.J.; Fenollar, O.; Boronat, T. Processing and Characterization of Environmentally Friendly Composites from Biobased Polyethylene and Natural Fillers from Thyme Herbs. *J. Polym. Environ.* **2018**, *26*, 1218–1230. [CrossRef]
18. Obasi, H.C. Peanut Husk Filled Polyethylene Composites: Effects of Filler Content and Compatibilizer on Properties. *J. Polym.* **2015**, *2015*, 189289. [CrossRef]
19. Singh, V.P.; Vimal, K.K.; Kapur, G.S.; Sharma, S.; Choudhary, V. High-Density Polyethylene/Halloysite Nanocomposites: Morphology and Rheological Behaviour under Extensional and Shear Flow. *J. Polym. Res.* **2016**, *23*, 1–17. [CrossRef]
20. Joussein, E.; Petit, S.; Churchman, J.; Theng, B.; Righi, D.; Delvaux, B. Halloysite Clay Minerals—A Review. *Clay Miner.* **2005**, *40*, 383–426. [CrossRef]
21. Szpilska, K.; Czaja, K.; Kudła, S. Halloysite Nanotubes as Polyolefin Fillers. *Polimery/Polymers* **2015**, *60*, 359–371. [CrossRef]
22. Danyliuk, N.; Tomaszewska, J.; Tatarchuk, T. Halloysite Nanotubes and Halloysite-Based Composites for Environmental and Biomedical Applications. *J. Mol. Liq.* **2020**, *309*, 113077. [CrossRef]

23. Yuan, P.; Tan, D.; Annabi-Bergaya, F. Properties and Applications of Halloysite Nanotubes: Recent Research Advances and Future Prospects. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *112–113*, 75–93. [[CrossRef](#)]
24. Risyon, N.P.; Othman, S.H.; Basha, R.K.; Talib, R.A. Characterization of Polylactic Acid/Halloysite Nanotubes Bionanocomposite Films for Food Packaging. *Food Packag. Shelf Life* **2020**, *23*, 100450. [[CrossRef](#)]
25. Kausar, A. Review on Polymer/Halloysite Nanotube Nanocomposite. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2018**, *57*, 548–564. [[CrossRef](#)]
26. Tas, C.E.; Ozbulut, E.B.S.; Ceven, O.F.; Tas, B.A.; Unal, S.; Unal, H. Purification and Sorting of Halloysite Nanotubes into Homogeneous, Agglomeration-Free Fractions by Polydopamine Functionalization. *ACS Omega* **2020**, *5*, 17962–17972. [[CrossRef](#)]
27. Ng, C.L.; Chow, W.S. Multifunctional Halloysite Nanotube-Reinforced Polypropylene/Polyamide Binary Nanocomposites. *Polym. Polym. Compos.* **2020**, *28*, 623–630. [[CrossRef](#)]
28. Asgari, M.; Abouelmagd, A.; Sundararaj, U. Silane Functionalization of Sodium Montmorillonite Nanoclay and Its Effect on Rheological and Mechanical Properties of HDPE/Clay Nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **2017**, *146*, 439–448. [[CrossRef](#)]
29. Krásný, I.; Lapčík, L.; Lapčíková, B.; Greenwood, R.W.; Šafářová, K.; Rowson, N.A. The Effect of Low Temperature Air Plasma Treatment on Physico-Chemical Properties of Kaolinite/Polyethylene Composites. *Compos. Part B Eng.* **2014**, *59*, 293–299. [[CrossRef](#)]
30. Zhang, H. Selective Modification of Inner Surface of Halloysite Nanotubes: A Review. *Nanotechnol. Rev.* **2017**, *6*, 573–581. [[CrossRef](#)]
31. Tan, D.; Yuan, P.; Liu, D.; Du, P. Surface Modifications of Halloysite. In *Developments in Clay Science*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2016; Volume 7, ISBN 9780081002933.
32. Saif, M.J.; Asif, H.M.; Naveed, M. Properties and Modification Methods of Halloysite Nanotubes: A State-of-The-Art Review. *J. Chil. Chem. Soc.* **2018**, *63*, 4109–4125. [[CrossRef](#)]
33. Arrakhiz, F.Z.; El Achaby, M.; Kakou, A.C.; Vaudreuil, S.; Benmoussa, K.; Bouhfid, R.; Fassi-Fehri, O.; Qaiss, A. Mechanical Properties of High Density Polyethylene Reinforced with Chemically Modified Coir Fibers: Impact of Chemical Treatments. *Mater. Des.* **2012**, *37*, 379–383. [[CrossRef](#)]
34. Sun, P.; Liu, G.; Lv, D.; Dong, X.; Wu, J.; Wang, D. Effective Activation of Halloysite Nanotubes by Piranha Solution for Amine Modification via Silane Coupling Chemistry. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 52916–52925. [[CrossRef](#)]
35. Sun, P.; Liu, G.; Lv, D.; Dong, X.; Wu, J.; Wang, D. Simultaneous Improvement in Strength, Toughness, and Thermal Stability of Epoxy/Halloysite Nanotubes Composites by Interfacial Modification. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 13. [[CrossRef](#)]
36. Wang, C.; Xian, Y.; Smith, L.M.; Wang, G.; Cheng, H.; Zhang, S. Interfacial Properties of Bamboo Fiber-Reinforced High-Density Polyethylene Composites by Different Methods for Adding Nano Calcium Carbonate. *Polymers* **2017**, *9*, 587. [[CrossRef](#)]
37. Wang, C.; Smith, L.M.; Wang, G.; Shi, S.Q.; Cheng, H.; Zhang, S. Characterization of Interfacial Interactions in Bamboo Pulp Fiber/High-Density Polyethylene Composites Treated by Nano CaCO₃ Impregnation Modification Using Fractal Theory and Dynamic Mechanical Analysis. *Ind. Crops Prod.* **2019**, *141*, 111712. [[CrossRef](#)]
38. Carrera, M.C.; Erdmann, E.; Destéfanis, H.A. Barrier Properties and Structural Study of Nanocomposite of HDPE/Montmorillonite Modified with Polyvinylalcohol. *J. Chem.* **2013**, *2013*, 679567. [[CrossRef](#)]
39. Ong, M.Y.; Chow, W.S. Kinetics of Crystallization for Polypropylene/Polyethylene/Halloysite Nanotube Nanocomposites. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2020**, *33*, 451–463. [[CrossRef](#)]
40. Kadlec, P.; Polansky, R. Effect of Different Type of Polyethylene Matrix on the Properties of PE/HNT Composites. In Proceedings of the 2018 IEEE 2nd International Conference on Dielectrics (ICD), Budapest, Hungary, 1–5 July 2018. [[CrossRef](#)]
41. Höfler, G.; Lin, R.J.T.; Jayaraman, K. Rotational Moulding and Mechanical Characterisation of Halloysite Reinforced Polyethylenes. *J. Polym. Res.* **2018**, *25*, 1–10. [[CrossRef](#)]
42. Kumar, L.; Deshmukh, R.K.; Hakim, L.; Gaikwad, K.K. Halloysite Nanotube as a Functional Material for Active Food Packaging Application: A Review. *Food Bioprocess Technol.* **2024**, *17*, 33–46. [[CrossRef](#)]
43. Guo, J.; Qiao, J.; Zhang, X. Effect of an Alkalinized-Modified Halloysite on PLA Crystallization, Morphology, Mechanical, and Thermal Properties of PLA/Halloysite Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 48. [[CrossRef](#)]
44. Zhang, B.; Guo, H.; Yuan, P.; Li, Y.; Wang, Q.; Deng, L.; Liu, D. Geopolymerization of Halloysite via Alkali-Activation: Dependence of Microstructures on Precalcination. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *185*, 105375. [[CrossRef](#)]
45. White, R.D.; Bavykin, D.V.; Walsh, F.C. The Stability of Halloysite Nanotubes in Acidic and Alkaline Aqueous Suspensions. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 065705. [[CrossRef](#)]
46. Albdiry, M.T.; Yousif, B.F. Role of Silanized Halloysite Nanotubes on Structural, Mechanical Properties and Fracture Toughness of Thermoset Nanocomposites. *Mater. Des.* **2014**, *57*, 279–288. [[CrossRef](#)]
47. Jlassi, K.; Mallick, S.; Mutahir, H.; Ahmad, Z.; Touati, F. Synthesis of In Situ Photoinduced Halloysite-Polypyrrole@silver Nanocomposite for the Potential Application in Humidity Sensors. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1426. [[CrossRef](#)]
48. Karczewski, A.; Kalagi, S.; Viana, Í.E.L.; Martins, V.M.; Duarte, S.; Gregory, R.L.; Youngblood, J.P.; Platt, J.A.; Feitosa, S. Resin-Based Dental Materials Containing 3-Aminopropyltriethoxysilane Modified Halloysite-Clay Nanotubes for Extended Drug Delivery. *Dent. Mater.* **2021**, *37*, 508–515. [[CrossRef](#)]
49. Garcia-Garcia, D.; Garcia-Sanoguera, D.; Fombuena, V.; Lopez-Martinez, J.; Balart, R. Improvement of Mechanical and Thermal Properties of Poly(3-Hydroxybutyrate) (PHB) Blends with Surface-Modified Halloysite Nanotubes (HNT). *Appl. Clay Sci.* **2018**, *162*, 487–498. [[CrossRef](#)]

50. Chen, Q.; Zhao, Y.; Wu, W.; Xu, T.; Fong, H. Fabrication and Evaluation of Bis-GMA/TEGDMA Dental Resins/Composites Containing Halloysite Nanotubes. *Dent. Mater.* **2012**, *28*, 1071–1079. [[CrossRef](#)]
51. Abu El-Soad, A.M.; Pestov, A.V.; Tambasova, D.P.; Osipova, V.A.; Martemyanov, N.A.; Cavallaro, G.; Kovaleva, E.G.; Lazzara, G. Insights into Grafting of (3-Mercaptopropyl) Trimethoxy Silane on Halloysite Nanotubes Surface. *J. Organomet. Chem.* **2020**, *915*, 121224. [[CrossRef](#)]
52. Akbari, V.; Najafi, F.; Vahabi, H.; Jouyandeh, M.; Badawi, M.; Morisset, S.; Ganjali, M.R.; Saeb, M.R. Surface Chemistry of Halloysite Nanotubes Controls the Curability of Low Filled Epoxy Nanocomposites. *Prog. Org. Coat.* **2019**, *135*, 555–564. [[CrossRef](#)]
53. Tasaltin, N.; Sanli, D.; Jonáš, A.; Kiraz, A.; Erkey, C. Preparation and Characterization of Superhydrophobic Surfaces Based on Hexamethyldisilazane-Modified Nanoporous Alumina. *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 487. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
54. Subasri, R.; Hima, H. Investigations on the Use of Nanoclay for Generation of Superhydrophobic Coatings. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *264*, 121–126. [[CrossRef](#)]
55. Lee, S.S.; Kim, J. Surface Modification of Clay and Its Effect on the Intercalation Behavior of the Polymer/Clay Nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2004**, *42*, 2367–2372. [[CrossRef](#)]
56. Chudy, S.; Gierałtowska, U.; Krzywdzińska-Bartkowiak, M.; Piątek, M. Pomiar Barwy Produktów Mleczarskich. *Współczesne Trendy W Kształtowaniu Jakości Żywności* **2016**, *1*, 85–95.
57. Hejna, A.; Barczewski, M.; Skórczewska, K.; Szulc, J.; Chmielnicki, B.; Korol, J.; Formela, K. Sustainable Upcycling of Brewers' Spent Grain by Thermo-Mechanical Treatment in Twin-Screw Extruder. *J. Clean. Prod.* **2021**, *285*, 124839. [[CrossRef](#)]
58. Zhang, Y.; Bai, L.; Cheng, C.; Zhou, Q.; Zhang, Z.; Wu, Y.; Zhang, H. A Novel Surface Modification Method upon Halloysite Nanotubes: A Desirable Cross-Linking Agent to Construct Hydrogels. *Appl. Clay Sci.* **2019**, *182*, 105259. [[CrossRef](#)]
59. Barrientos-Ramírez, S.; De Oca-Ramírez, G.M.; Ramos-Fernández, E.V.; Sepúlveda-Escribano, A.; Pastor-Blas, M.M.; González-Montiel, A. Surface Modification of Natural Halloysite Clay Nanotubes with Aminosilanes. Application as Catalyst Supports in the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *406*, 22–33. [[CrossRef](#)]
60. Can, M.; Demirci, S.; Yildirim, Y.; Çoban, C.Ç.; Turk, M.; Sahiner, N. Modification of Halloysite Clay Nanotubes with Various Alkyl Halides, and Their Characterization, Blood Compatibility, Biocompatibility, and Genotoxicity. *Mater. Chem. Phys.* **2021**, *259*, 124013. [[CrossRef](#)]
61. Golubeva, O.Y.; Alikina, Y.A.; Kalashnikova, T.A. Influence of Hydrothermal Synthesis Conditions on the Morphology and Sorption Properties of Porous Aluminosilicates with Kaolinite and Halloysite Structures. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *199*, 105879. [[CrossRef](#)]
62. Zahidah, K.A.; Kakooei, S.; Ismail, M.C.; Bothi Raja, P. Halloysite Nanotubes as Nanocontainer for Smart Coating Application: A Review. *Prog. Org. Coat.* **2017**, *111*, 175–185. [[CrossRef](#)]
63. Cecílio, D.M.; Cerrada, M.L.; Pérez, E.; Fernandes, A.; Lourenço, J.P.; McKenna, T.F.L.; Ribeiro, M.R. A Novel Approach for Preparation of Nanocomposites with an Excellent Rigidity/Deformability Balance Based on Reinforced HDPE with Halloysite. *Eur. Polym. J.* **2023**, *184*, 111765. [[CrossRef](#)]
64. Pelto, J.; Heino, V.; Karttunen, M.; Rytöluoto, I.; Ronkainen, H. Tribological Performance of High Density Polyethylene (HDPE) Composites with Low Nanofiller Loading. *Wear* **2020**, *460–461*, 203451. [[CrossRef](#)]
65. Sikora, J.W.; Gajdoš, I.; Puszka, A. Polyethylene-Matrix Composites with Halloysite Nanotubes with Enhanced Physical/Thermal Properties. *Polymers* **2019**, *11*, 787. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
66. Zhang, A.B.; Pan, L.; Zhang, H.Y.; Liu, S.T.; Ye, Y.; Xia, M.S.; Chen, X.G. Effects of Acid Treatment on the Physico-Chemical and Pore Characteristics of Halloysite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *396*, 182–188. [[CrossRef](#)]
67. Boro, U.; Priyadarsini, A.; Moholkar, V.S. Synthesis and Characterization of Poly(Lactic Acid)/Clove Essential Oil/Alkali-Treated Halloysite Nanotubes Composite Films for Food Packaging Applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **2022**, *216*, 927–939. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
68. Yuan, P.; Southon, P.D.; Liu, Z.; Green, M.E.R.; Hook, J.M.; Antill, S.J.; Kepert, C.J. Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with γ -Aminopropyltriethoxysilane. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15742–15751. [[CrossRef](#)]
69. Ismail, H.; Pasbakhsh, P.; Fauzi, M.N.A.; Abu Bakar, A. Morphological, Thermal and Tensile Properties of Halloysite Nanotubes Filled Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) Nanocomposites. *Polym. Test.* **2008**, *27*, 841–850. [[CrossRef](#)]
70. Ning, N.Y.; Yin, Q.J.; Luo, F.; Zhang, Q.; Du, R.; Fu, Q. Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Polypropylene/Halloysite Composites. *Polymer* **2007**, *48*, 7374–7384. [[CrossRef](#)]
71. Gaikwad, K.K.; Singh, S.; Lee, Y.S. High Adsorption of Ethylene by Alkali-Treated Halloysite Nanotubes for Food-Packaging Applications. *Environ. Chem. Lett.* **2018**, *16*, 1055–1062. [[CrossRef](#)]
72. Wang, Q.; Zhang, J.; Wang, A. Alkali Activation of Halloysite for Adsorption and Release of Ofloxacin. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *287*, 54–61. [[CrossRef](#)]
73. Abu El-Soad, A.M.; Lazzara, G.; Pestov, A.V.; Tambasova, D.P.; Antonov, D.O.; Cavallaro, G.; Kovaleva, E.G. Grafting of (3-Chloropropyl)-Trimethoxy Silane on Halloysite Nanotubes Surface. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 7–13. [[CrossRef](#)]
74. Charles, J.; Ramkumaar, G.R. Qualitative Analysis of High Density Polyethylene Using FTIR Spectroscopy. *Asian J. Chem.* **2009**, *21*, 4477–4484.
75. Gulmine, J.V.; Janissek, P.R.; Heise, H.M.; Akcelrud, L. Polyethylene Characterization by FTIR. *Polym. Test.* **2002**, *21*, 557–563. [[CrossRef](#)]


76. Aggarwal, S.; Sajwan, M.; Singh, R. Crystallinity of Hdpe Pipes by Dsc, Xrd and Ftir Spectroscopy-a Forensic Comparison. *Indian J. Criminol. Crim.* **2008**, *29*, 141–148.
77. Lefrant, S.; Baibarac, M.; Baltog, I. Raman and FTIR Spectroscopy as Valuable Tools for the Characterization of Polymer and Carbon Nanotube Based Composites. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5690–5704. [[CrossRef](#)]
78. Sajith, S. Investigation on Effect of Chemical Composition of Bio-Fillers on Filler/Matrix Interaction and Properties of Particle Reinforced Composites Using FTIR. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *166*, 21–30. [[CrossRef](#)]
79. Mohammadi, M.; Yousefi, A.A.; Ehsani, M. Characterizing Films of Polyethylene Blends: An Application of Colorimetric Parameters Measurements. *Prog. Color. Color. Coat.* **2015**, *8*, 219–235.
80. Chaudhry, A.U.; Lonkar, S.P.; Chudhary, R.G.; Mabrouk, A.; Abdala, A.A. Thermal, Electrical, and Mechanical Properties of Highly Filled HDPE/Graphite Nanoplatelets Composites. *Mater. Today Proc.* **2019**, *29*, 704–708. [[CrossRef](#)]
81. Du, M.; Guo, B.; Liu, M.; Jia, D. Preparation and Characterization of Polypropylene Grafted Halloysite and Their Compatibility Effect to Polypropylene/Halloysite Composite. *Polym. J.* **2006**, *38*, 1198–1204. [[CrossRef](#)]
82. Krishnaiah, P.; Ratnam, C.T.; Manickam, S. Development of Silane Grafted Halloysite Nanotube Reinforced Polylactide Nanocomposites for the Enhancement of Mechanical, Thermal and Dynamic-Mechanical Properties. *Appl. Clay Sci.* **2017**, *135*, 583–595. [[CrossRef](#)]
83. Erdogan, A.R.; Kaygusuz, I.; Kaynak, C. Influences of Aminosilanization of Halloysite Nanotubes on the Mechanical Properties of Polyamide-6 Nanocomposites. *Polym. Compos.* **2014**, *35*, 1350–1361. [[CrossRef](#)]
84. Sewda, K.; Maiti, S.N. Crystallization and Melting Behavior of HDPE in HDPE/Teak Wood Flour Composites and Their Correlation with Mechanical Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 2264–2275. [[CrossRef](#)]
85. Hoffman, D.M.; Mckinley, B.M. Crystallinity as a Selection Criterion for Engineering Properties of High Density Polyethylene. *Polym. Eng. Sci.* **1985**, *25*, 562–569. [[CrossRef](#)]
86. Du, M.; Guo, B.; Wan, J.; Zou, Q.; Jia, D. Effects of Halloysite Nanotubes on Kinetics and Activation Energy of Non-Isothermal Crystallization of Polypropylene. *J. Polym. Res.* **2010**, *17*, 109–118. [[CrossRef](#)]
87. Gaaz, T.S.; Sulong, A.B.; Kadhum, A.A.H.; Al-Amiery, A.A.; Nassir, M.H.; Jaaz, A.H. The Impact of Halloysite on the Thermo-Mechanical Properties of Polymer Composites. *Molecules* **2017**, *22*, 838. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
88. Sajwan, M.; Aggarwal, S.; Singh, R.B. Forensic Characterization of HDPE Pipes by DSC. *Forensic Sci. Int.* **2008**, *175*, 130–133. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Publikacja [P4]

Poly(Vinyl Chloride) Composites Reinforced with Wood Flour and Calcinated
Halloysite

Poly(vinyl chloride) composites reinforced with wood flour and calcinated halloysite

Martina Wieczorek  and Jolanta Tomaszewska 

Faculty of Chemical Technology and Engineering, Bydgoszcz University of Science and Technology, Bydgoszcz, Poland

ABSTRACT

Hybrid poly(vinyl chloride) composites were prepared by adding calcinated halloysite and wood flour to the PVC matrix by mixing in a molten state. The mechanical (DMTA analysis, tensile strength, strain at break, Young's modulus, hardness and impact strength) and thermal (thermal stability, Vicat softening temperature and heat deflection temperature) properties of the composites were tested. The plastographometric analysis suggests that simultaneous addition of two fillers of different origins to the PVC matrix results in a longer gelation time and higher torque values than those observed for neat PVC. Moreover, the presence of calcinated halloysite in PVC/wood flour composites leads to the rise of weight loss temperature compared to PVC composites with only wood flour. When added to PVC/halloysite composites, wood flour improves their homogeneity by breaking halloysite agglomerates, which ensures approx. 116% better thermal stability (confirmed in the Congo red test) compared to unfilled PVC. The synergistic effect of the fillers used on the mechanical properties is demonstrated by the 14.4% higher stiffness and 22.5% higher tensile strength of the PVC composites containing wood flour and 5 wt% halloysite compared to the material loaded with wood flour only.

ARTICLE HISTORY

Received 14 April 2024
Revised 30 June 2024
Accepted 12 July 2024

KEYWORDS

Halloysite calcination; Poly(vinyl chloride); Wood flour; Composite characterization

1. Introduction

Poly(vinyl chloride) (PVC) is a commonly produced thermoplastic material whose production volume accounted for 12.7% of global plastics production in 2022 (Yarahmadi *et al.* 2003, Gilbert 2012, Plastic Europe 2023). Due to its advantages such as resistance to atmospheric and chemicals agents, an excellent flammability rating, a low value of the heat transfer coefficient and a relatively low price, this polymer is utilized in many industries, particularly in the construction, automotive, furniture and packaging industries as well as the pharmaceutical industry and medicine. Another important issue is the ecological aspect related to a low carbon footprint generated during PVC production and the finished product lifecycle (Alsabri and Al-Ghamdi 2020, Lewandowski and Skórczewska 2022). Incorporation of processing additives (including stabilizers, fillers and plasticizers) into the PVC matrix enables modification of the processing and functional properties of this polymer, which results in an increasingly wider range of products where it is applied (Yu *et al.* 2016, Klapiszewski *et al.* 2017, Patil *et al.* 2017). Moreover, PVC is used as a matrix for composite materials where plant-derived fillers are utilized, including fruit seed (Iulianelli GC *et al.* 2011), raspberry pomace (Mirowski *et al.* 2021), wood flour (Mengeloglu and Matuana 2001, 2003, Djidjelli *et al.* 2002), natural fibres (Wirawan *et al.* 2009), wood sawdust (Sombatsompop *et al.* 2003), olive husk (Mousa *et al.* 2010), pulp fibre/wood flour (Kiani *et al.* 2011) or bamboo fibre (Kabir *et al.* 2014).

In recent years, popular composite materials have been wood-polymer composites (WPCs) composed of large tonnage thermoplastic polymers and wood fibres or wood flour (WF). Their application in the poly(vinyl chloride)

manufacturing process ensures production of composites with beneficial properties resulting from a combination of the best features of both kinds of materials. Finished products made of the WPC look attractive due to the presence of wood and maintain convenient properties of a polymer such as poor water absorption, UV resistance and antimicrobial effects, which places them among competitive materials to products manufactured by the wood and plastics industries (Zajchowski and Tomaszewska 2008, Joshi and Marathe 2010, Bai *et al.* 2011, Tomaszewska *et al.* 2011, Feng *et al.* 2017). Wood composites with a PVC matrix are characterized by a high stiffness/weight ratio and, compared to neat PVC, lower values of linear shrinkage and the coefficient of heat release during combustion as well as a lower level of smoke generation (Lewandowski *et al.* 2011, Fang *et al.* 2012, Arthur *et al.* 2021). Wood-polymer composites based on PVC are characterized by the increased Young's modulus and better thermal properties (especially a higher softening point) compared to PVC. However, incorporation of a wood filler reduces the impact strength and, in many cases, thermal stability of composites.

It should be mentioned that despite many advantages of natural filler application in the polymer composite production (including those based on PVC), there are still certain issues such as the variability of filler properties depending on their origins and the methods of their sourcing (Bledzki *et al.* 1998, Huuhilo *et al.* 2010, Kumar *et al.* 2011). In addition, the hydrophilic nature of these materials causes poor polymer-filler interfacial adhesion and problems with obtaining a homogenous material (Sanadi *et al.* 1994, Jiang and Kamdem 2004, Shah *et al.* 2005, Saba *et al.* 2014, Xu *et al.* 2014).

In order to obtain PVC-based composite materials with the advantageous structure and properties, hybrid fillers or two fillers of various origins are incorporated into the polymer matrix (Lee *et al.* 2006, Zhao *et al.* 2006, Klapiszewski *et al.* 2015, 2017, Tomaszewska *et al.* 2017, Abdellah Ali *et al.* 2020, Sadjadi 2020, Bendjaouahdou and Aidaoui 2021).

Simultaneous application of organic and inorganic fillers with different particle morphologies ensures formation of composites with beneficial mechanical and thermal properties, which was demonstrated for PS (Lu *et al.* 2010), HDPE (Lee *et al.* 2006) and thermoset resin epoxy (Agrawal and Satapathy 2015).

The beneficial effect of the use of two fillers, one organic and the other inorganic, on the thermal and mechanical properties of the composites was found when zinc borate (Fang *et al.* 2013), calcium carbonate (Abdellah Ali *et al.* 2020) and organo-modified montmorillonite (Zhao *et al.* 2006) were introduced into blends of PVC with wood flour.

Halloysite is a mineral which, in recent years, has been used in the chemical industry for the processes of heterogeneous catalysis (Mahajan and Gupta 2020, Sadjadi 2020) and in the pharmaceutical industry as a carrier of controlled-release drug substances (Vikulina *et al.* 2020, Rezaie *et al.* 2021), but primarily as biomaterial in tissue engineering (Naumenko and Fakhrullin 2019, Danyliuk *et al.* 2020). In addition, it has been used in the art conservation (Bertolino *et al.* 2020, Cavallaro *et al.* 2020). Such a wide range of applications results from a relatively low price, easy availability, a large specific surface area and biocompatibility of halloysite. This mineral occurs in several morphological forms (tubular, spheroidal, platy or mixed), and the presence of hydroxyl groups in the outer layer determines its hydrophilicity (Joussein *et al.* 2005, Yu *et al.* 2014).

Moreover, halloysite is an increasingly common material used for polymer modification (including PVC) to improve its thermal and mechanical properties (Liu *et al.* 2012, 2013, 2014, Wieczorek *et al.* 2022).

Due to the alkaline nature of its surface, using raw halloysite as a filler for PVC-based composites does not always improve their mechanical properties (Mondragón *et al.* 2009). A solution to this problem appears to be the modification of the halloysite surface to expand its specific surface area and a change from its hydrophilic nature to the hydrophobic property, which is beneficial for filler dispersion in the matrix and improvement of polymer-filler interfacial interactions (Liu *et al.* 2011). One effective method of modifying this mineral's surface is calcination (Tan *et al.* 2016, Danyliuk *et al.* 2020, Zhang *et al.* 2020). In our previous research (Wieczorek *et al.* 2022), we stated that the application of calcinated halloysite as filler is beneficial for the stiffness, tensile strength, and impact strength of the PVC-based composite. The research findings confirmed the effective modification of the mineral surface which improved filler-polymer interactions due to the change of hydrophilicity into hydrophobic property.

Although the effects of wood flour and mineral fillers on PVC-based composite properties have been described in several papers (Zhao *et al.* 2006, Fang *et al.* 2013, Abdellah Ali *et al.* 2020, Bendjaouahdou and Aidaoui 2021, Ghalehno *et al.* 2021), the available literature does not contain any reports on

the simultaneous influence of wood flour and thermally treated halloysite nanotubes used as fillers on the processing, thermal and physicomechanical properties of rigid PVC as proposed in our paper. Thermal treatment of halloysite applied as filler for PVC will allow elimination of chemical modifications of the filler surface or the use of chemical coupling agents, which is beneficial from the ecological and financial points of view. The research findings presented in this paper significantly contribute to expanding knowledge about the development of innovative composite engineering materials based on renewable raw materials.

2. Materials and methods

2.1. Materials

For preparation of the composites, PVC dry blend composed of PVC S-61 Neralit (Spolana Anwil Group, Neratovice, Czech Republic) 100 phr, organotin stabilizer Patstab 2310 (Patcham, Goor, the Netherlands) 4 and 1 phr Naftolube FTP paraffin wax (Chemson, Arnoldstein, Austria) were used. The stabilizer and the paraffin wax were the only added components to minimize the influence of additives on the processing properties.

Halloysite nanoclay (linear pattern: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) with a molecular weight of 294.19 g/mol purchased from Sigma-Aldrich (CAS number 1332-58-7) was used as the inorganic filler. This material had a form of nanotubes with diameter from 30 to 70 nm and length from 1 to 3 μm . Typical specific surface area of this halloysite was 64 m^2/g .

The initial stage involved thermal treatment of the material and calcinated halloysite (HNT) was applied. Wood flour (WF) Lignocel C120 (J. Rettenmaier and Söhne GmbH + Co. KG, Germany) with particle sizes ranging from 70 to 150 μm was used as the organic filler.

2.2. Processing of PVC with wood flour and calcinated halloysite

The first stage involved two-hour halloysite calcination at 800°C in a Binder dryer. Calcination of the mineral aims at dehydroxylation leading to a change of the hydrophilic nature of its surface to the hydrophobic property, thus ensuring its higher compatibility with the polymer matrix. Wood flour was dried for 6 h at 105°C. The materials yielded were applied to prepare mixtures of PVC composites with calcinated halloysite and wood flour as well as with each filler separately using the mechanical blending method with a high-shear mixer.

Plasticized mixtures were processed by kneading in a Brabender FDO 234H rheometer (walls temperature of 185°C) at the rotation speed of 30 rpm, with 1:1.5 friction. The kneading duration was 10 min with the charge weight of 64 g. The reference material, PVC dry blend, was processed in the same conditions. After cooling, the PVC and composite materials were crushed in a grinder followed by pressing in a hydraulic press at 190°C and 15 MPa. The resulting mouldings sized 100 mm × 100 mm (2 and 4 mm thick) were cut into samples using a Seron 6090 milling plotter (Seron, Poland) for mechanical (static tensile test, impact strength and hardness, DMTA

analysis) and thermal (Vicat softening temperature and heat deflection temperature) testing. The compositions of the mixtures are presented in Table 1.

2.3. Testing methods for PVC composites with HNT and WF

To determine the processing properties of PVC dry blend and composites with halloysite and wood flour, an analysis of the changes in the torque of the rotors during kneading as a function of time was performed. Based on the recorded plastograms, the values of maximum torque at the gelation point (M_x), time to reach the maximum torque (t_x) as well as the value of torque at the final stage of kneading (M_E) were analysed according to the methodology described in our previous papers (Tomaszewska *et al.* 2004, 2022, Wieczorek *et al.* 2022).

The static tensile test was performed using a Zwick Roell Z010 universal testing machine (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Germany) according to the PN-EN ISO 527-1 standard. The measurements were carried out at the room temperature and at the tensile rate of 1 mm/min in the range of elastic modulus determination followed by the rate of 30 mm/min using the type 1BA samples. The modulus of elasticity (E_t), stress at yield (σ_y), tensile strength (σ_M) and strain at break (ϵ_B) were determined for ten samples of each material. The D-type Shore hardness tests were carried out using a Zwick Roell apparatus (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Germany) according to the PN-ISO 868 standard. The Charpy impact strength without notch was tested using an HIT5P device from Zwick Roell (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Germany) according to the PN-ISO 179-2 standard.

The dynamic mechanical properties were tested using an Artemis DMTA 242 D (Netzsch) apparatus in the torsion mode, operating at a frequency of 1 Hz and at a heating rate of 2°C/min within 25°C to 140°C. The storage modulus (E') and the loss tangent ($\tan\delta$) values were determined. The temperature at which the loss tangent reveals the maximum value was assumed the glass transition temperature.

Thermal stability was determined by means of the Congo red method; the test was carried out at 200°C according to the ISO 182-1:1990 standard. In addition, thermal stability of the composites was assessed in the thermogravimetric analysis (TGA) using a TG 209 F3 Tarsus apparatus (Netzsch). The samples were heated at 10°C/min in an open ceramic crucible in the nitrogen atmosphere and the temperature range of 20–700°C. Three TGA measurement procedures were repeated for each composition.

Table 1. Compositions of the PVC-based composites.

Sample name	Filler content, wt%	
	Calcinated halloysite (HNT)	Wood flour (WF)
PVC	–	–
PVC/1H	1	–
PVC/3H	3	–
PVC/5H	5	–
PVC/30W	–	30
PVC/30W-1H	1	30
PVC/30W-3H	3	30
PVC/30W-5H	5	30

157:75860898

The Vicat softening temperature were carried out on the samples sized 10 mm × 10 mm × 4 mm according to the PN-EN ISO 306:2006 standard. The measurements were done in triplicate for each sample type. The heat deflection temperature (HDT) was determined according to the ISO 75 standard. The heating rate was 2°C/min and the applied load was 1.8 MPa. The samples were measured flatwise with a 64 mm span distance. The Vicat softening temperature and heat deflection temperature were determined using a Ceast HDT Vicat Tester HV3.

Morphologies of the PVC-based composites were studied using a Zeiss Crossbeam 350 scanning electron microscope (SEM). The samples for the SEM observations were fractured in liquid nitrogen and sputtered with a layer of gold. The same microscope was used for the assessment of the fillers' structures.

3. Results and discussion

3.1. Characteristics of halloysite and wood flour

Morphologies of the fillers used for preparation of the PVC-based composites were assessed based on the SEM images. In Figure 1, the images of wood flour (A, B), halloysite nanotubes (C, D) and calcinated halloysite nanotubes (E, F) are presented.

As shown in the image of wood flour (Figure 1(A)), the lengths of the majority of fibre particles correspond to the values declared by the manufacturer (70–150 µm); however, fibre bundles of 300–400 µm in length, typical of this kind of material, are also observed (Marathe and Joshi 2009, Liang *et al.* 2018). The image of an individual fibre (Figure 1(B)) reveals high porosity and a well developed surface of Lignocel wood flour, which is beneficial for the filler-polymer matrix adhesion (Kuciel and Liber 2005).

The images of halloysite particles (Figures 1(C–F)) reveal structural elements of the nanometric size; the prevailing morphologic forms are nanotubes which demonstrate a tendency to aggregate. In Figure 1(C and D), numerous halloysite nanotube agglomerates sized approx. 15–20 µm are observed. Basically, halloysite calcination at 800°C did not affect the tubular morphology of the material which remained intact (Tironi *et al.* 2017, Deng *et al.* 2019). The heating process only resulted in reduction of the agglomerates' sizes, which is clearly seen in Figure 1(E and F). The largest agglomerates are sized 10 µm but their number is relatively small. The most common agglomerates of nanotubes in the material are sized 2–5 µm.

3.2. Characteristics of PVC composites with WF and HNT

3.2.1. Processing properties

PVC gelation is a process related to transformation of post-polymerization polymer grains into a homogenous final product during the plasticizing process as a result of applied heat, pressure and shearing forces. During the kneading process in the Brabender rheometer chamber, PVC gelation can be observed in dynamic conditions by recording the changes of rotors' real-time torque values. While loading the

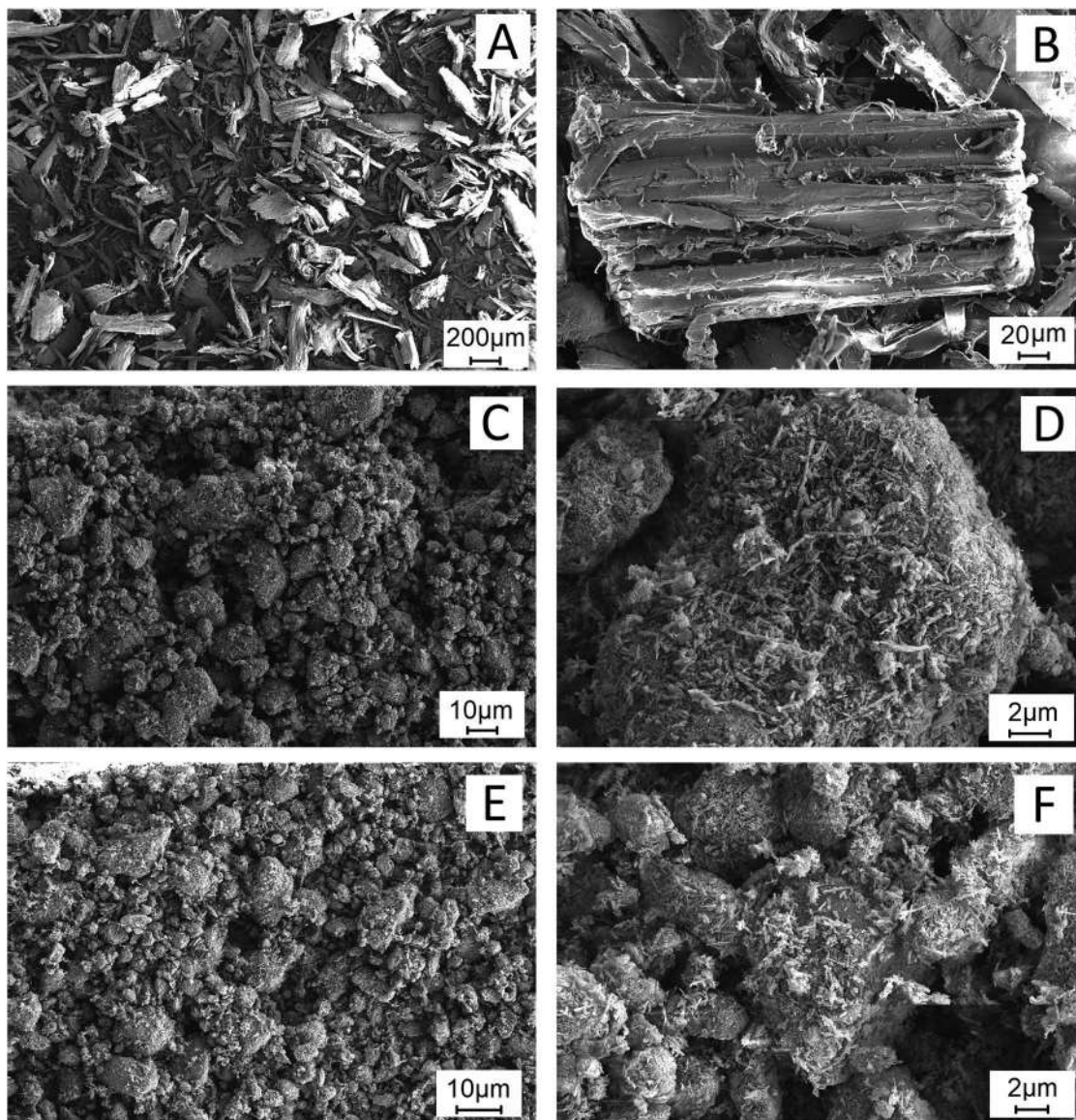


Figure 1. The SEM images of wood flour (A, B), halloysite nanotubes (C, D) and calcinated halloysite nanotubes (E, F).

mixture of PVC and the fillers into the Brabender chamber, the torque value temporarily increases followed by its drop to the minimum value. At this stage of kneading, heat-induced initial transformation of the grains' structure is observed due to their contact with hot chamber's walls and, additionally, grain-grain, grain-wall and grain-filler friction as well as the shear stress. Gradual disintegration and deformation of the PVC grains are seen while further heating and shearing lead to plasticization and fusion of smaller components of the structure, which results in rapidly increased torque values up to their maximum. The end of gelation process is associated with smaller torque values which further stabilize and the kneaded mixture remains in its plasticized form. Properly selected gelation conditions are important for the mixture homogeneity i.e. the beneficial properties of the final product (Tomaszewska *et al.* 2007a, 2011, Mirowski *et al.* 2021). The kneading process yields a processed material which, following pressing, is the source of test samples.

158:96167565

Figure 2 illustrates torque values versus kneading time for the processing of neat PVC and PVC-based composites with calcinated halloysite and wood flour. The shapes of the plastograms are characteristic of unplasticized PVC mixtures: rapidly increased torque values associated with the rheometer chamber loading, followed by a drop to the minimum values, and a further increase up to the maximum values are observed. When the maximum value is exceeded, the torque decreases and gradually stabilizes, and its value is related to viscosity of the plasticized mixture (Hawkins 1982, Tomaszewska *et al.* 2004, 2007b). The analysis involved the values of maximum torque at the gelation point (M_x), torque at equilibrium (M_E) and time to reach the maximum torque (t_x) (Tomaszewska *et al.* 2007a) (Table 2).

The data summarized in Table 2 shows that the gelation time associated with intense plasticization of the PVC/wood flour mixture was longer by 22% than that for neat PVC, while halloysite in the PVC/WF mixture only slightly affected

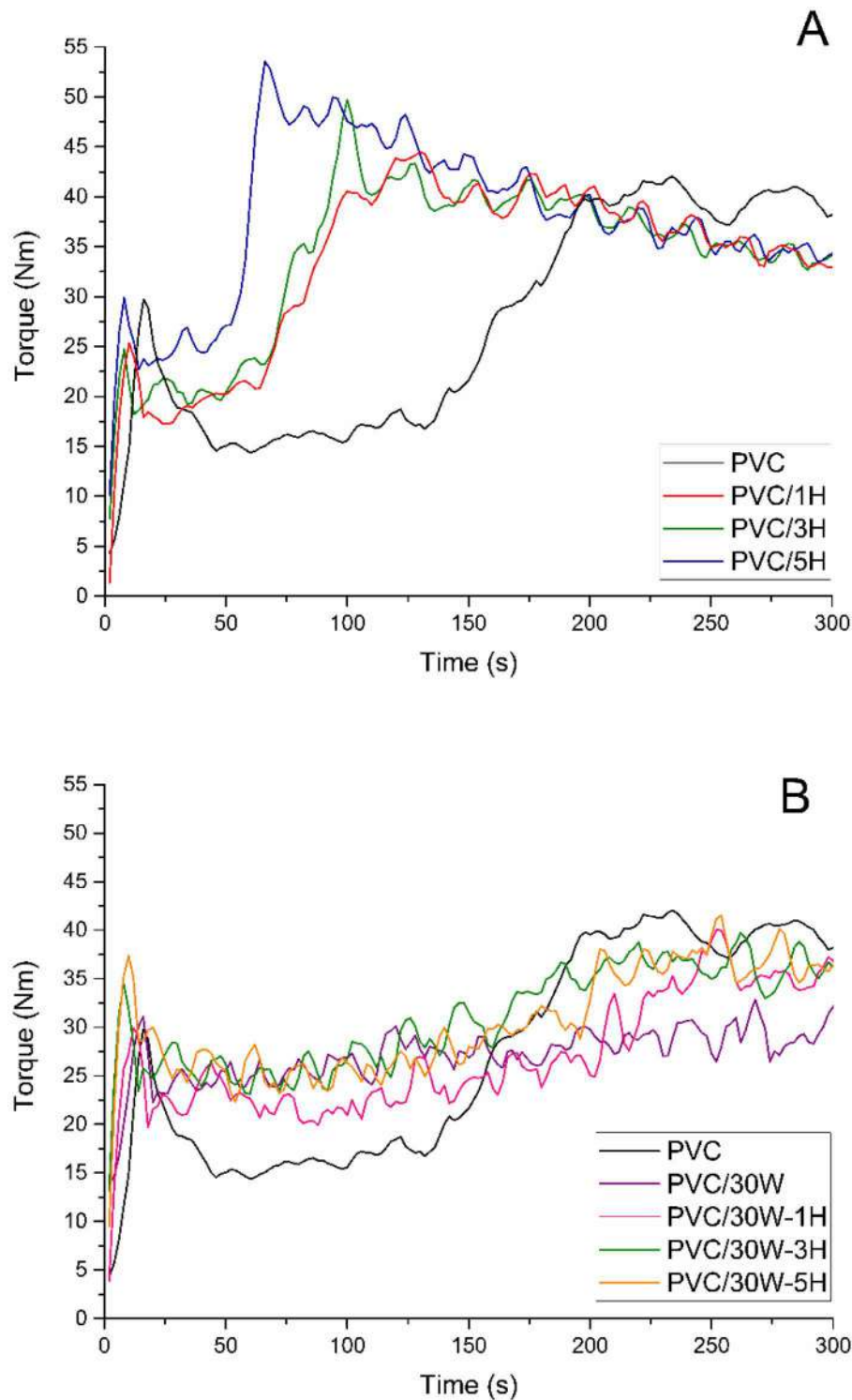


Figure 2. Torque vs. time of kneading for PVC and PVC/H composites (A) and PVC/30W-H composites (B).

Table 2. Fusion properties of the PVC composites.

Sample	t_x (min)	M_x (Nm)	M_E (Nm)
PVC	3.7 (0.5)	42.4 (0.6)	22.0 (1.1)
PVC/1H	2.2 (0.7)	44.9 (0.8)	27.4 (0.7)
PVC/3H	1.6 (0.4)	49.7 (0.7)	27.5 (0.9)
PVC/5H	1.1 (0.5)	53.2 (1.5)	27.9 (0.9)
PVC/30W	4.5 (0.6)	41.8 (0.5)	22.1 (0.6)
PVC/30W-1H	4.2 (0.1)	42.2 (0.8)	22.6 (0.7)
PVC/30W-3H	4.4 (0.7)	43.7 (1.1)	27.2 (0.9)
PVC/30W-5H	4.2 (0.2)	45.5 (0.9)	27.7 (0.5)

159:16971205

the process duration. A similar tendency was observed by Matuana and Kim (Matuana and Kim 2007) who studied the processing characteristics of PVC composites with wood flour using 35–65 wt% wood flour in the PVC matrix. They observed longer gelation times with the increasing filler concentrations in the mixture. The shortening of the time of gelation of PVC/WF composites can be explained by a poorer thermal conductivity of wood flour resulting in a

weaker heat transfer in the mixture, and because the gelation process begins following a delivery of appropriate amounts of heat to PVC grains, its duration is longer, which is demonstrated by higher t_x values.

For PVC composites with halloysite as the only filler, a tendency towards approx. 56% shorter duration of the gelation process with the increasing filler concentrations compared to neat PVC was observed. This is consistent with research findings of Ari and Aydin (Ari and Aydin 2010) who studied the effects of calcium carbonate filler (nano- and microparticles) on the characteristics of PVC composites and discovered that the addition of 5 wt% CaCO_3 to the PVC matrix resulted in a shorter gelation time by approx. 69% (depending on the particle sizes) compared to neat PVC.

Summing up, the application of up to 10 wt% halloysite as the filler for PVC composites accelerates the gelation process probably due to generation of additional heat as a result of friction between hard mineral particles. This effect is not observed for wood flour as the gelation time is longer in this case due to the application of wood-derived filler.

The plastographometric analysis showed the lowest value of torque at equilibrium for neat PVC and practically the same value for the PVC/WF mixture. The presence of mineral filler in the PVC matrix results in a higher torque value by approximately 26% and this growth does not depend on the HNT concentration. A similar effect of viscosity increase was found when 3 wt% or 5 wt% halloysite was added to the mixture of PVC and wood flour; in this case, the M_E values were comparable to those for the PVC/HNT composites.

The presence of fillers (regardless of their types) in the PVC matrix is associated with higher torque values. A 25% higher maximum torque value was recorded for the PVC/5H composite compared to neat PVC while for the PVC/30W-5H composite, it was only higher by 7%. A similar trend towards higher maximum torque values with the increasing amounts of the mineral, plant and hybrid fillers in the PVC matrix was also reported in other papers (Klapiszewski *et al.* 2017, Tomaszewska *et al.* 2017, Wieczorek *et al.* 2022).

The maximum torque values during kneading for the PVC/H composites are higher than those for the PVC/30W or PVC/30W-H compounds, which results from different processability characteristics of these fillers. Hard halloysite particles do not become elastic due to heat application, which is associated with increased rotor resistances recorded during the process of material kneading in the Brabender rheometer chamber. The M_x values for the mixtures containing both types of fillers are lower than those for the PVC/HNT composites and the related lower mechanical loads are beneficial for the operation of processing devices.

We discovered the advantages of the use of inorganic-organic fillers related to their effects on the processing properties of PVC-based composites compared to those typical of materials containing only one filler in our previous research on the application of silica-lignin hybrid materials (Klapiszewski *et al.* 2015, Tomaszewska *et al.* 2017).

3.2.2. Structure observations

Morphologies of the PVC/5H, PVC/30W and PVC/30W-5H composites were assessed based on SEM images (Figure 3(A–G)).

The fracture surface (Figure 3(A–C)) of the composite sample containing 5 wt% halloysite demonstrates a layer structure characteristic of gelated PVC and comparable to that described in our previous papers (Tomaszewska *et al.* 2007a, 2007b). The fracture surface does not show any residual PVC grain components, which confirms complete plasticization of the polymer matrix indicative of properly selected processing parameters. The presence of halloysite nanotube agglomerates sized up to 10 μm and regularly distributed on the entire fracture surface is observed (Figure 3(A)). They are characterized by uneven surfaces and shapes. The halloysite nanotubes are embedded in the polymer matrix suggesting a strong polymer-filler interfacial adhesion (Figure 3(B, C)). Rare agglomerates on the fracture surfaces of PVC composites with the 6% halloysite content were also observed by Liu *et al.* (Liu *et al.* 2014).

The SEM images (Figure 3(D, E)) of the PVC composites with wood flour reveal polymer-embedded fibre bundles unevenly distributed on the entire fracture surface. The images present fibre fragments divided in two parts which remained in the polymer matrix following the fracture. This suggests the presence of strong interfacial adhesion. There are only few places where the filler was completely removed from the polymer matrix, which proves the existence of beneficial polymer-filler interactions. The fracture surfaces of PVC/wood flour composites differ from those presented in the papers (Zhao *et al.* 2006, Yim and Kim 2012) where, due to poor adhesion between the fibres and the polymer matrix confirmed by the presence of many empty places resulting from their removal or partial detachment from the matrix, the authors suggested modification of the wood flour surface with silanes to ensure better filler-polymer interfacial interactions.

In the PVC composite containing both fillers (Figure 3(F, G)), wood flour supported uniform dispersion of the halloysite nanotubes in the polymer matrix. Compared to the SEM images of PVC/5H composites, no halloysite nanotube agglomerates were observed in the PVC matrix, which may prove that wood flour promotes intense fragmentation of the HNT particle agglomerates by inducing additional friction and thus it ensures excellent dispersion of the mineral filler.

3.2.3. Thermal properties

The results of the thermogravimetric analysis of neat PVC and the PVC-based composites are presented in Figure 4 and summarized in Table 3.

The process of PVC/halloysite composite degradation is similar to that for unfilled PVC and consists of two stages. Reports in the available literature indicate that the first stage of PVC degradation, usually observed within 230°C to 350°C, is associated with polymer dehydrochlorination and formation of the polyene structure, leading to 65% weight loss. The second stage, occurring in a higher temperature range, corresponds to thermal cracking of the carbonaceous conjugated polyene sequences and the formation of residual chars (Djidjelli *et al.* 2002, Yu *et al.* 2016, Tomaszewska, Sterzyński *et al.* 2021). In the TGA thermograms concerning neat PVC and PVC/filler composites (Figure 4), two degradation stages occurring at, respectively, 220°C to 360°C and 440°C to 540°C are clearly seen.

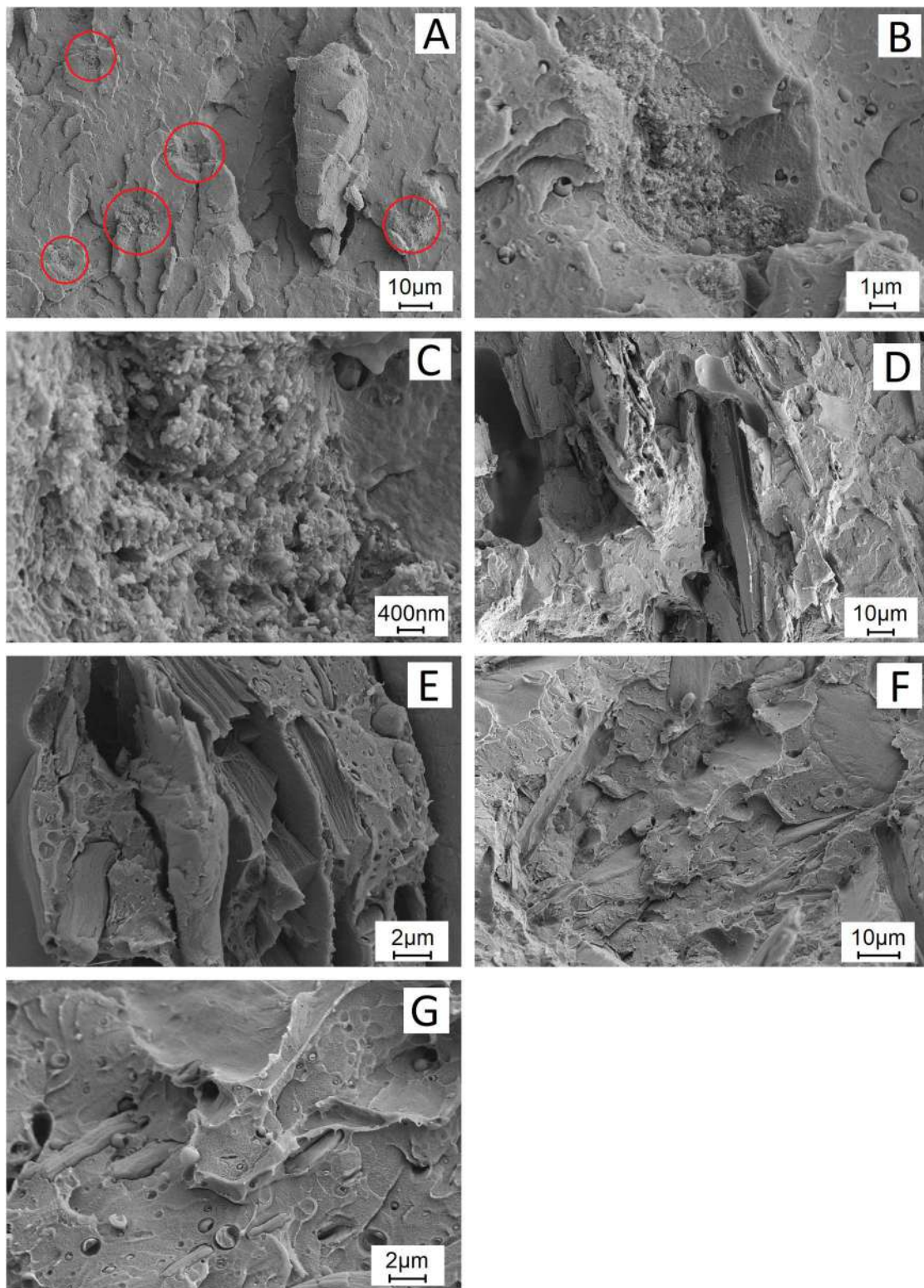


Figure 3. SEM images of PVC/5H (A, B, C), PVC/30W (D, E) and PVC/30W-5H (F, G).

The process of PVC/wood flour composite degradation also involves two stages with processes and chemical reactions pertaining to both composite components. Compared to neat PVC and PVC composites with HNT, the initial stage of PVC/30W decomposition occurs at a far lower temperature and the $T_{1\%}$

value is lower by approx. 80% than that for unfilled PVC, which is related to thermal processes in wood flour initiated by water loss at 50°C to 120°C. When the composite sample is heated up to the temperature above 250°C, further wood flour decomposition is observed and its products can include

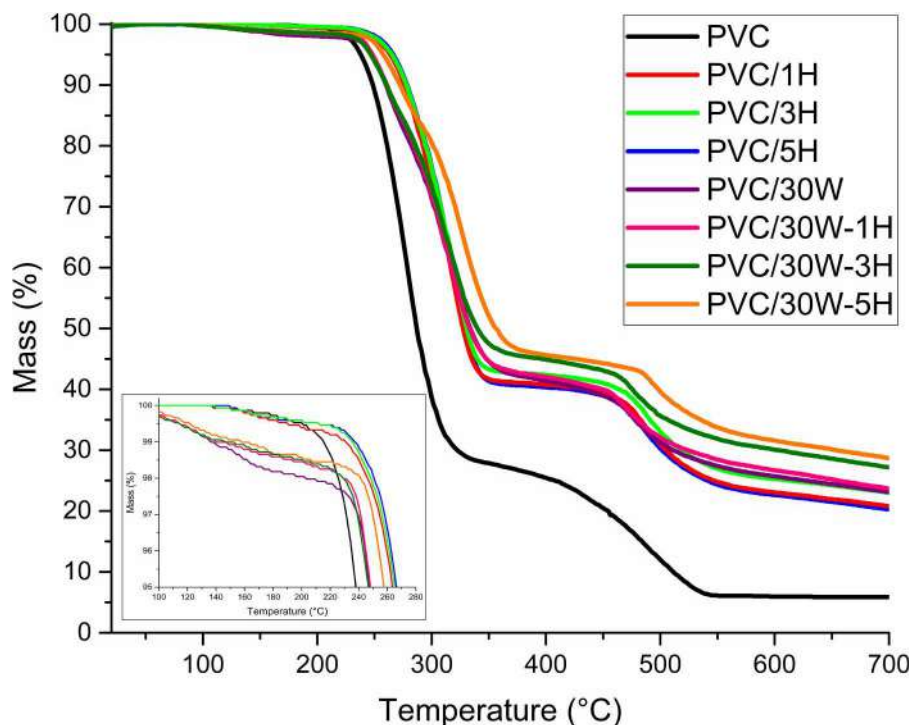


Figure 4. TGA thermograms of PVC and PVC composites.

e.g. formic acid, acetic acid and glyoxal. At temperatures ranging from 315°C to 325°C and 340°C to 365°C, hemicellulose and cellulose degradation is observed, respectively (Saini *et al.* 2008, Müller *et al.* 2012, Fang *et al.* 2013).

The temperatures of 5% weight loss ($T_{5\%}$) and 50% weight loss ($T_{50\%}$) for the PVC/30W composite were higher than the temperature of neat PVC decomposition. In addition, the residual mass at 700°C were higher by approx. 21% compared to those observed for unfilled PVC. Similar conclusions were presented by Bai *et al.* (2011) and Fang *et al.* (2012) who discovered that wood promoted crosslinking and char formation of PVC despite the HCl elimination reaction; moreover, HCl originating from PVC can promote dehydration and charring of wood.

Addition of 1 wt% halloysite to the PVC matrix results in higher weight loss temperatures $T_{1\%}$, $T_{5\%}$ and $T_{50\%}$ by 15°C, 26°C and 41°C, respectively. However, these temperatures and the residual mass at 700°C only slightly increase with the increasing HNT content. Well dispersed halloysite nanotubes in the PVC matrix can form a thermal barrier, which is beneficial for the thermal stability of composites (Liu *et al.* 2011, 2013,

Thomas 2023). In our study, we observed thermal stability improvement despite the presence of halloysite nanotube agglomerates recorded in the SEM images (Figure 3(A–C)).

Incorporation of halloysite into the PVC/wood flour mixture resulted in higher $T_{1\%}$, $T_{5\%}$ and $T_{50\%}$ values which increased with the increasing halloysite amounts. The PVC/30W-5H weight loss temperatures during the consecutive decomposition stages were higher than those for the PVC/30W composite by 21°C, 10°C and 24°C, respectively. The analysis of the initial degradation temperature for the PVC composites with both mineral and plant fillers was also conducted by Fang *et al.* (2013). The zinc borate addition to the PVC/wood flour composites did not influence the initial decomposition temperature but its presence promoted formation of bigger char amounts.

Rigid PVC and PVC-based composites are routinely processed at the temperature range from 170°C to 210°C. For this reason, the dependence of weight loss of the PVC/30W composite and PVC/30W composite with various content of HNTs on temperature corresponding to processing conditions are presented in Figure 5. The sample weight loss at those temperatures ranges from 1.27% to 2.02% but it should be mentioned that at the particular processing temperatures, its values decrease with the increasing halloysite contents in the mixture of PVC and wood flour. Thus, reduction of the PVC/WF mixture weight loss in the processing conditions has a beneficial effect as it delays the degradation processes. We discovered a similar effect of the weight loss reduction within the processing temperatures when the mixture of poly(vinyl chloride) and high-density polyethylene was modified by means of keratin fibres (Tomaszewska *et al.* 2016).

The thermal stability findings (Congo red test) for neat PVC and the PVC composites with halloysite and wood flour are

Table 3. The TGA analysis of PVC and PVC composites.

Sample	Temperature of weight loss (°C)			RM at 700°C (%)
	T1%	T5%	T50%	
PVC	215.4	238.1	286.1	18.3
PVC/1H	230.8	263.6	327.4	18.9
PVC/3H	235.9	265.0	330.5	19.7
PVC/5H	238.8	266.6	329.8	20.7
PVC/30W	136.5	247.5	332.7	22.1
PVC/30W-1H	140.3	248.2	333.8	22.5
PVC/30W-3H	146.7	250.8	340.2	23.0
PVC/30W-5H	157.0	257.7	357.1	23.4

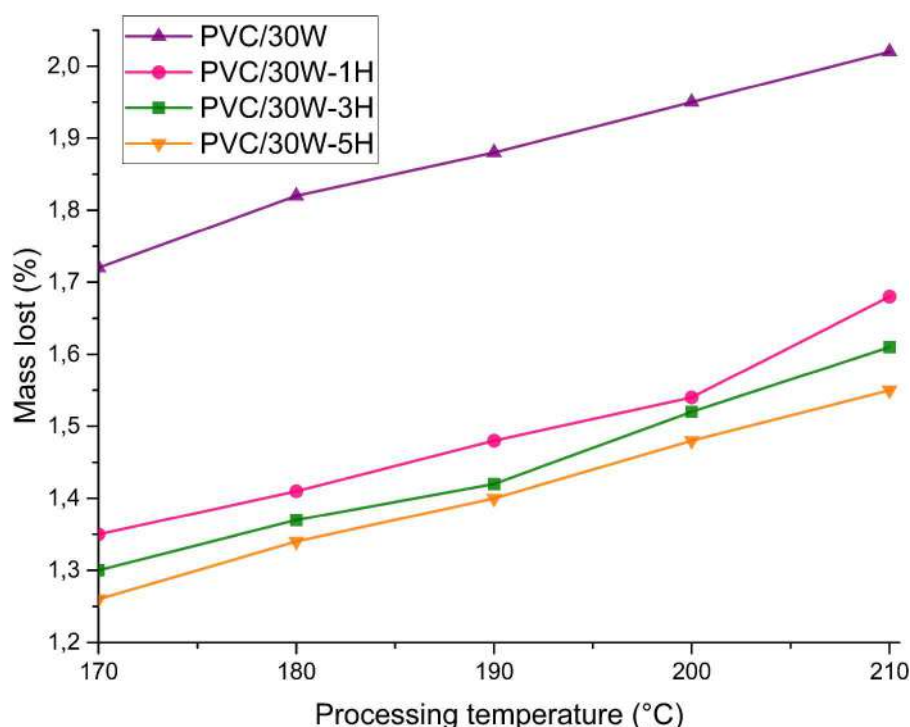


Figure 5. Weight loss of the PVC/30W and PVC/30W composites with halloysite as a function of the processing temperature.

presented in Figure 6(A). The addition of 1 wt% halloysite leads to improvement of thermal stability of both neat PVC and the PVC/wood flour composite which was the highest among all tested samples. It should be mentioned here that the PVC/30W composite demonstrates two-fold higher stability compared to unfilled PVC and the 1 wt% halloysite addition resulted in its longer duration by further 7 min. For the PVC/30W-3H and PVC/30W-5H samples, an increase by only 1–2 min was observed. The higher thermal stability of the samples containing 1 wt% halloysite may indicate the presence of a thermal barrier resulting from even dispersion of the material in the matrix.

The improved thermal stability revealed in the Congo red test was also reported for the PVC composites containing small amounts of nanosilica (Tomaszewska, Sterzyński *et al.* 2021), raspberry pomace (Mirowski *et al.* 2021) and silica-lignin hybrids (Klapiszewski *et al.* 2015, Tomaszewska *et al.* 2017). Lignin improves thermal stability of the PVC composites as the first releasing hydrogen chloride molecules bind to methoxy groups in the phenolic rings, leading to the formation of chloromethane (Klapiszewski *et al.* 2015). Contradictory conclusions were presented by Saini *et al.* (2008) who used the Congo red test to assess thermal stability of the PVC composites containing 40% of wood flour and bark flour. Both flour types shortened the initial time of thermal degradation.

The improvement in the PVC thermal stability confirmed in our study is extremely beneficial for the processing technologies involving these materials. Application of the mineral filler in the PVC composites with wood flour improves their thermal stability, which ensures their safe processing in the plasticized state with no risk of polymer degradation.

Filler additions (regardless of their types) in the PVC matrix increase the Vicat softening temperature and the heat deflection

temperature (HDT) (Figure 6(B, C)). Halloysite-containing composites are characterized by slightly higher Vicat softening temperatures compared to the unmodified matrix (increase by approx. 4.5°C for 5 wt% HNT) while wood flour leads to an increase by 22.2°C. The presence of halloysite in the PVC/30W mixture promotes its further increase by 3–5°C, which suggests a synergistic effect of the interactions between both components. Moreover, the Vicat softening temperatures slightly grow with the increasing amounts of halloysite in the PVC matrix or PVC/30W mixtures. Beneficial effects of plant-derived fillers (including wood flour) on the Vicat softening temperature values in the PVC-based composites have been reported in many papers (Rimdisut *et al.* 2011, Kuknyó and Szabo 2013, Chuayjuljit *et al.* 2018). The presence of rigid wood flour particles in the polymer matrix leads to the restriction in the polymer chains mobility. The effect of Vicat softening temperature increase was also observed for the PVC matrix where wood flour and 30 wt% chitosan were used as coupling agents and improved the adhesion between wood flour and PVC (Xu *et al.* 2014). In this case, the improvement in the thermal properties was associated with the formation of chitosan ‘bridges’ between the PVC matrix and wood flour.

Moreover, the presence of wood flour in PVC promotes the increase of heat deflection temperature (HDT) values by approx. 10°C, while halloysite in the PVC matrix and PVC mixtures does not significantly affect these values. In our previous study (Wieczorek *et al.* 2022), we observed slightly higher Vicat softening temperature and heat deflection temperatures following the addition of 1 wt% calcinated halloysite to the matrix. Improving the thermal stability of composites containing low fractions of halloysite nanotubes always requires that their dispersion in the polymer matrix is high (Jiang and Kamdem 2004, Yue *et al.* 2011).

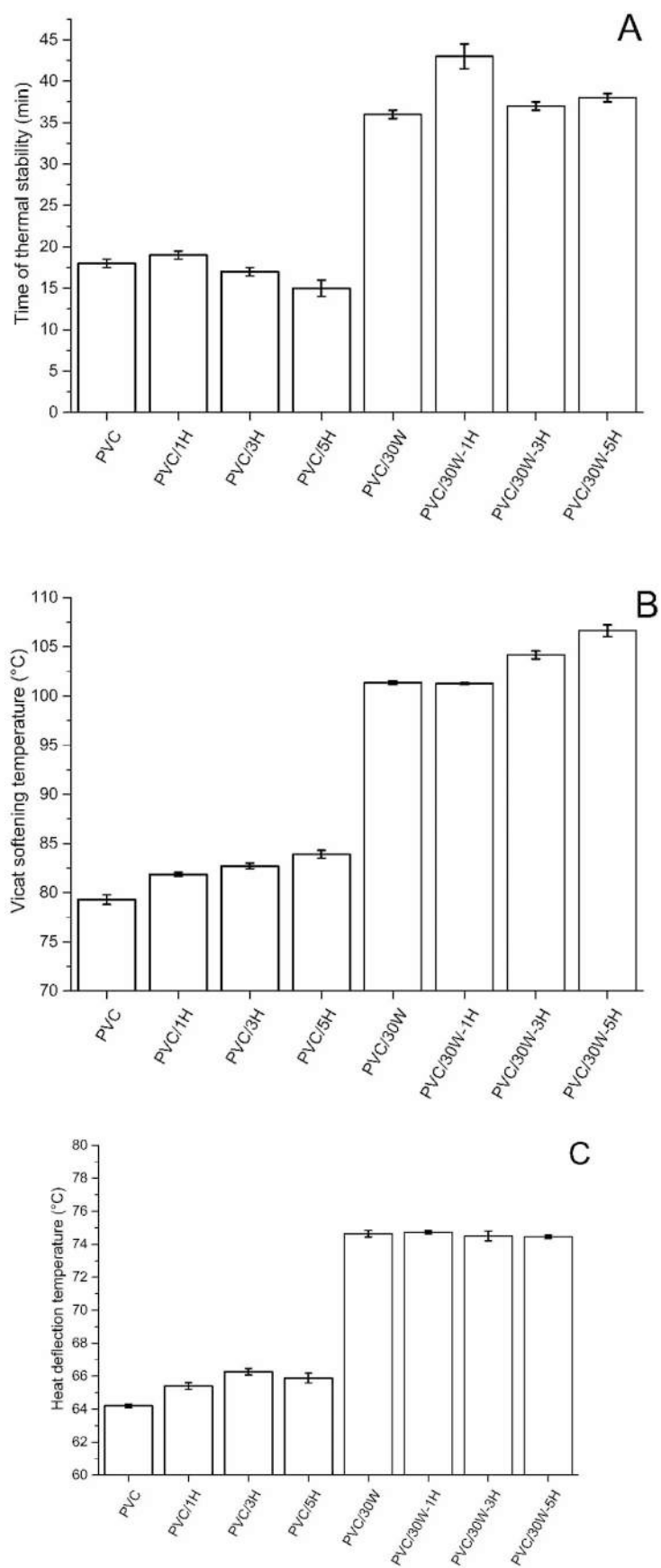


Figure 6. Thermal properties of neat PVC and the PVC composites with wood flour and calcinated halloysite: thermal stability (A), Vicat softening temperature (B), heat deflection temperature (C).

3.2.4. Mechanical properties

In Figure 7, stress–strain curves for neat PVC and PVC-based composites are presented. The curves for neat PVC and PVC/HNT samples demonstrate clear yield points, and the stress values represent the tensile strength. For the PVC/wood flour composites, brittle fracture without a clear yield point is observed. The same effect was seen in the PVC matrix with both halloysite and wood flour. A change of ductile into brittle fracture during elongation was also observed in our previous research on hybrid fillers: Mg(OH)₂/lignin (Klapiszewski *et al.* 2017), silica/lignin (Klapiszewski *et al.* 2015) and halloysite/lignin (Tomaszewska *et al.* 2022).

Mechanical properties determined in the static tensile test as well as the impact strength and hardness values for neat PVC and the PVC composites with WF and HNT are presented in Table 4. The data summarized in the table suggest that the halloysite addition to the PVC matrix results in higher Young's modulus values by 3% to 10% observed with the increasing filler content. Higher stiffness by approx. 8–10%

for the composites with calcination-modified halloysite originating from Dunino mine compared to neat PVC was found in our earlier studies (Wieczorek *et al.* 2022). This effect was related to an alteration filler surface in more compatible with the polymer matrix.

In the case of the PVC/30W mixture, higher Young's modulus values by approx. 32% compared to neat PVC were recorded. The increase in stiffness was probably related to the immobilisation of the polymer chains by the wood flour, as also found by Joshi and Marathe (Joshi and Marathe 2010) for the PVC composite with 66 wt% wood flour.

Loading of halloysite into the PVC/wood flour mixture leads to an increase in material stiffness, which may be associated with homogeneous halloysite dispersion in the PVC/30W composites observed in the SEM images (Figure 3(F, G)). An increase in stiffness associated with the introduction of a mineral filler into the PVC/plant-based filler mixture was also found for the lignin/silica (Tomaszewska *et al.* 2017), *Eurycoma longifolia* fibres/montmorillonite (Hamid *et al.* 2013) and wood flour/

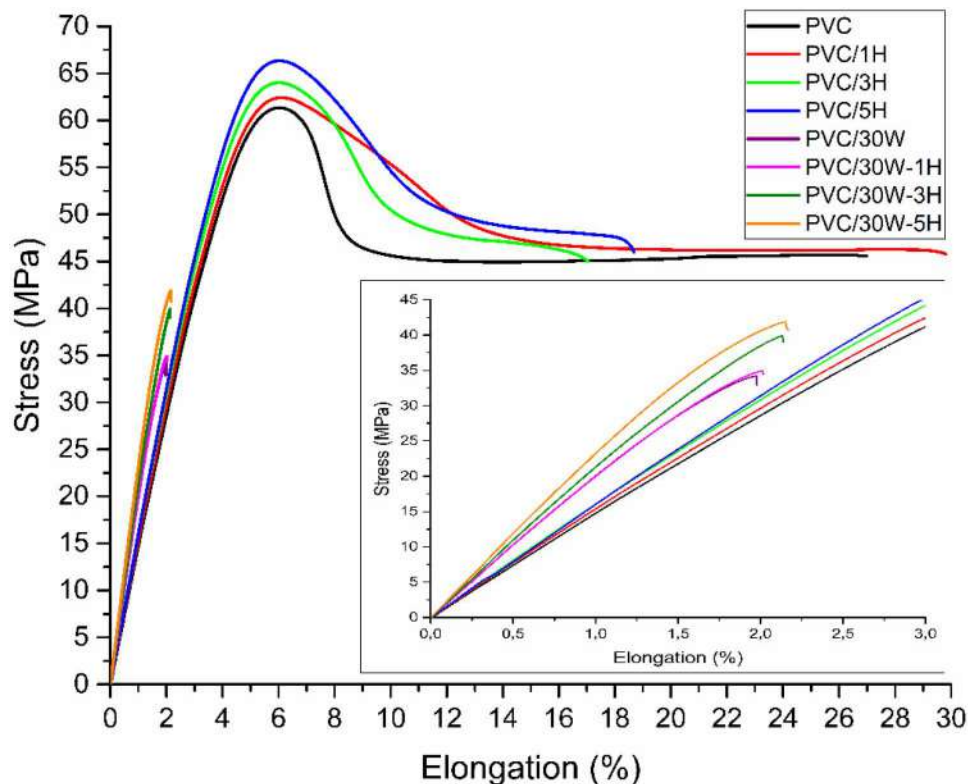


Figure 7. Stress–strain curves for the PVC and PVC composites.

Table 4. Mechanical properties of PVC and PVC composites.

Sample	Hardness (°ShD)	Impact strength (kJ/m ²)	E _t (MPa)	δ _M (MPa)	σ _y (MPa)	ε _B (%)
PVC	76.3	15.8	1570 (28)	61.3 (1.6)	61.3 (1.6)	27.0 (12.5)
PVC/1H	76.7	39.6	1620 (15)	62.4 (0.8)	62.4 (0.8)	29.9 (11.6)
PVC/3H	78.3	30.6	1690 (8)	64.0 (1.5)	64.0 (1.6)	17.0 (4.7)
PVC/5H	79.5	29.5	1720 (106)	66.3 (3.2)	66.3 (3.2)	18.7 (1.5)
PVC/30W	81.0	4.7	2080 (63)	34.2 (1.2)	-	1.9 (0.1)
PVC/30W-1H	82.0	5.3	2160 (76)	34.9 (1.5)	-	2.0 (0.1)
PVC/30W-3H	82.8	5.2	2220 (137)	40.0 (3.5)	-	2.1 (0.2)
PVC/30W-5H	83.5	4.7	2380 (55)	41.9 (2.7)	-	2.2 (0.2)

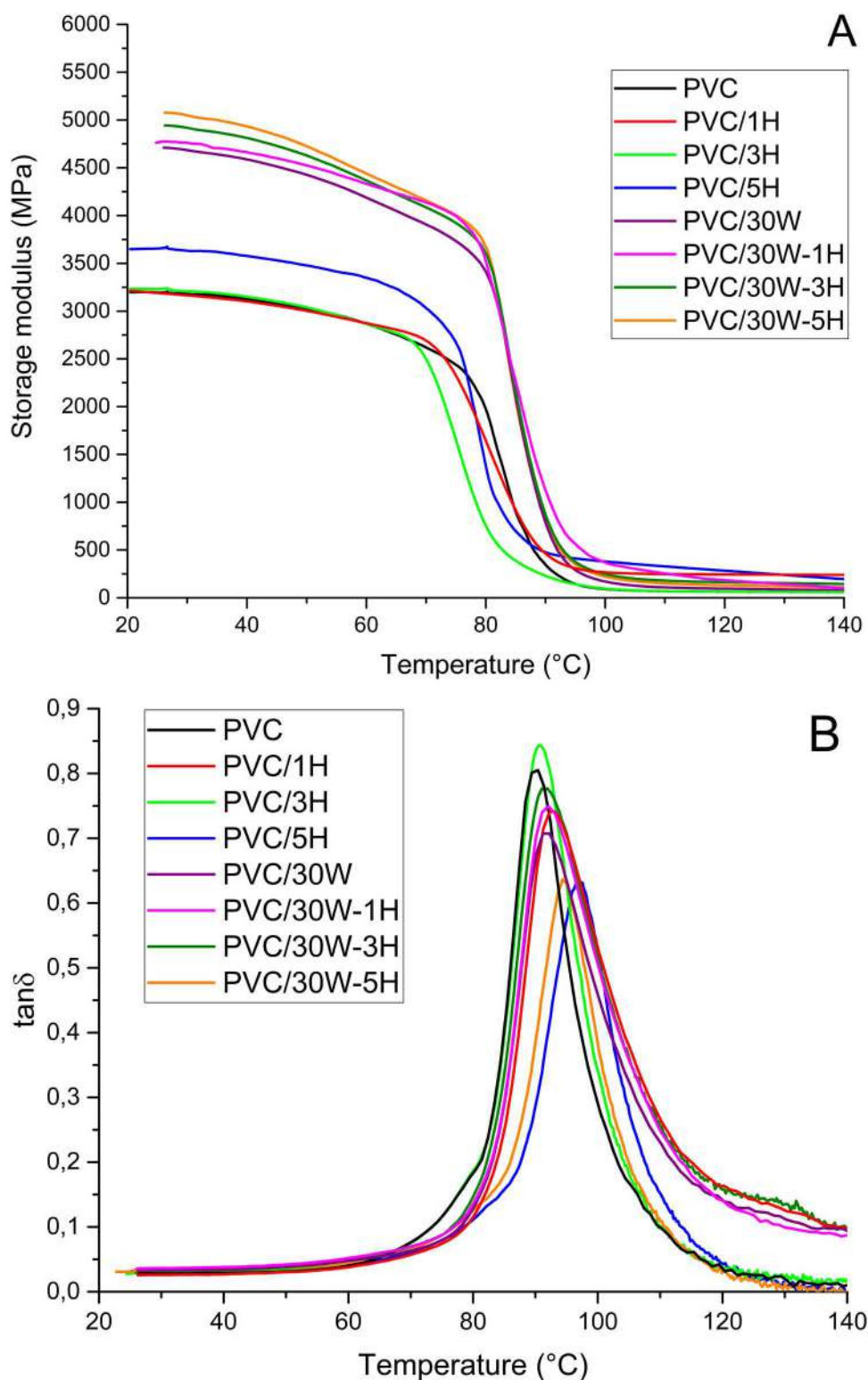


Figure 8. DMTA thermograms of the PVC and PVC composites: storage modulus (A) and loss tangent (B).

mica (Maldas and Kokta 1993) systems. In our study, we found an approximately 14% increase in stiffness associated with the 5 wt% HNT content of the PVC/30W mixture.

Tensile strength of the PVC/HNT composites grows with the increasing content of halloysite in the polymer matrix (Figure 7). Despite the presence of filler agglomerates in the polymer matrix (Figure 3(A-C)), the highest δ_M value was recorded for

the PVC/5H composite and it was greater by 8% compared to unfilled PVC. Thomas reported that the addition of 4 wt% halloysite increases the tensile strength by over 35% compared to neat PVC; however, the nanocomposites were prepared with the addition of maleic anhydride-modified very low-density polyethylene as a compatibilizer to enable the interaction between the matrix and the nanofiller (Thomas 2023).

Elongation at break of the composites with 1 wt% halloysite increases by approx. 11% compared to neat PVC followed by its reduction with the increasing fractions of the filler in the polymer matrix. Similar findings were presented by other authors for PVC/halloysite composites (Mondragón *et al.* 2009).

Wood flour results in a reduction in the tensile strength and elongations at break values of the PVC-based materials by approx. 44% and approx. 93% respectively. The presence of wood flour in the PVC matrix leads to restriction of polymer macromolecules mobility and thus to a limited deformation ability (Saini *et al.* 2008, Joshi and Marathe 2010). The halloysite addition significantly improves the tensile strength; a 5 wt% content of this filler in the PVC/wood flour mixture results in higher δ_M values by approx. 23% compared to the PVC/30W samples. The improved tensile strength is related to the homogeneous dispersion of halloysite nanotubes in the PVC/30W composite (Figure 3(F–G)). The beneficial influence of the application of a combination of plant and mineral fillers in the PVC matrix compared to only used plant-derived filler has been reported in several papers (Yim and Kim 2012, Klapiszewski *et al.* 2015, Tomaszewska *et al.* 2022).

The filler contents (regardless of their types) promoted the increase of the material hardness. Its values grow with the increasing amounts of the mineral filler both in the PVC matrix and in the PVC/WF mixtures, reaching its highest value in the PVC/30W-5H composite.

The impact strength of the PVC/H composites is the highest for the sample with 1 wt% mineral filler and its value is over 151% greater compared to that for neat PVC. Although the increasing halloysite content in the PVC led to a slightly decreased impact strength, its values were significantly higher than that for the matrix. The lower impact strength values for the composites containing 3 and 5 wt% halloysite may be associated with agglomerates observed in the SEM images of the PVC/5H fracture surfaces (Figure 3(A–C)) the presence of which leads to the formation of local stresses.

Incorporation of wood flour into the PVC matrix results in a decrease in impact strength by over 70% compared to neat PVC. A similar reduction of the impact strength was reported by Saini *et al.* (2008), who found the highest (67%) decrease in the impact strength for the PVC composites containing between 10 and 40 wt% of wood flour.

The presence of 1 and 3 wt% halloysite in the PVC composites with wood flour only resulted in a slightly improved impact strength compared to the PVC/30W sample; however, its values are still lower than for unmodified PVC.

In Figure 8, DMTA thermograms for neat PVC and PVC composites are presented, while the values of the storage modulus (E') at 30°C, 50°C, 70°C and the glass transition temperature ($T_{g \tan \delta}$) for all tested materials are summarized in Table 5.

The addition of fillers (regardless of their types) to the PVC matrix resulted in increased stiffness of the composites, which is confirmed by higher values of the storage modulus (E') at 30°C, 50°C and 70°C. The 5 wt% loading of halloysite enhances stiffness of composite by approx. 16% compared to pristine PVC regardless of the temperature. Analogical findings were presented by Liu *et al.* (2012, 2014) who reported higher values of the storage modulus following

the addition of 2 wt% to 40 wt% halloysite nanotubes to the PVC matrix.

The presence of wood flour in PVC resulted in the temperature-independent increase of storage modulus values by approx. 48%. A similar trend was reported for the PVC-based composites containing wood flour obtained from the bark of *Eugenia jambolana* (Saini *et al.* 2008) and from bamboo (Bahari *et al.* 2017) however the storage modulus tended to decrease with the temperature. These composites were found suitable both for interior and exterior applications.

When halloysite was added as the second component in PVC/30W mixture further increase of stiffness is observed. The storage modulus values grow with the increasing amounts of HNT in the mixture and the highest E' value was recorded for the PVC/30W-5H composite regardless of the temperature. It was higher by approx. 58% than the E' value for neat PVC and by approx. 7% compared to the PVC/30W.

The lowest decrease of the storage modulus value (13%) within 30°C to 70°C was noted for the PVC/30W-1H composite; increase in HNT content to 3 and 5 wt% led to 17% and 18% decrease of E' values at this temperature range. It can be concluded that the PVC composites with wood flour and 1 wt% halloysite will be suitable for the production of materials utilized in the higher-temperature conditions (particularly the elements in exterior load-bearing items) as the construction features of these materials will alter within 30°C to 70°C at the acceptable level. Considering the interior load-bearing applications at stables temperatures up to 30°C, the PVC/30W-5H composite should be selected.

Loading fillers into the PVC matrix results in gradually increasing glass transition temperatures; this growth is clearly seen when halloysite is applied: 6.5°C with 5 wt% of this mineral. The glass transition temperature for the PVC/30W composites is only higher by 0.9°C compared to that for neat PVC and it rises with the increasing HNT amounts, reaching the highest value for the PVC/30W-5H sample. In this case, the $T_{g \tan \delta}$ values are higher by 3.2°C and 4.1°C compared to the PVC/30W composite and unfilled PVC, respectively. The observed increasing of the glass transition temperatures concerning the tested composites may result from a poorer ability to move of the polymer chain segments due to the presence of the fillers (Tomaszewska *et al.* 2021). An analogical tendency towards increased glass transition temperatures was reported by other authors who modified the PVC matrix using halloysite (Liu *et al.* 2011, 2012) and wood flour (Jiang and Kamdem 2008, Marathe and Joshi 2009).

Table 5. Storage modulus and glass transition temperature values for PVC and PVC composites with halloysite and wood flour.

Sample	E' (MPa)			$T_{g \tan \delta}$ (°C)
	30°C	50°C	70°C	
PVC	3177	3029	2594	90.4
PVC/1H	3188	3033	2743	90.8
PVC/3H	3211	3036	2658	93.2
PVC/5H	3637	3478	3046	96.9
PVC/30W	4684	4425	3905	91.3
PVC/30W-1H	4758	4524	4132	91.8
PVC/30W-3H	4915	4623	4079	91.4
PVC/30W-5H	5046	4721	4152	94.5

4. Conclusions

Wood flour and calcinated halloysite can be utilized in the production of poly(vinyl chloride)-based composites with a relatively homogenous structure confirmed by SEM observations. The courses of plastograms recorded during kneading in the molten state indicate properly selected processing conditions. The simultaneous introduction of both fillers into the PVC matrix results in slightly increased torque values, so it is possible to process such materials by classical methods, mainly extrusion, without excessive mechanical stress on the processing machine.

The presence of wood flour in the mixture promotes homogenous distribution of halloysite in the PVC matrix resulting in the barrier effect and improvement of thermal properties, particularly a higher thermal stability assessed in the Congo red test. The application of halloysite in the PVC/30W mixture leads to a significant reduction of the material's weight loss in the temperature conditions at which rigid PVC is routinely processed. Additionally, a beneficial effect on the Vicat softening temperature rise by 3–5°C compared to that for the composite with only a wood filler was noted, which is important for the users of products manufactured using these materials.

The restriction of polymer chains mobility induced by the wood flour and halloysite resulted in higher values of the Young's modulus for the PVC composites. Moreover, following the addition of 5 wt% halloysite to the PVC/wood flour mixture, the increase in tensile strength was noted. Higher stiffness of the composites with WF and HNT are confirmed by the DMTA analysis.

No significant effect of halloysite on the impact strength of the PVC/30W composites was observed; its values are still significantly lower than those for unfilled PVC. On the other hand, the hardness values for the PVC/30W composites containing HNTs are slightly higher compared to those without mineral filler.

The research findings suggest it is reasonable to utilize simultaneously both wood flour and halloysite as fillers which improve the PVC processing and performance properties, particularly the thermal and mechanical parameters. The results of the DMTA study indicate that, depending on the amount of halloysite in the PVC/wood flour blend, composites can be used to produce structural components for both indoor and outdoor use. Testing of the composites is continuing with regard to their water absorption, resistance to micro-organisms and resistance to ageing.

Acknowledgements

The authors would like to express the gratitude to Sławomir Wilczewski for providing SEM observations.

Author contributions

Conceptualization, J.T., M.W.; methodology, M.W., J.T.; software, J.T., M.W.; formal analysis, J.T., M.W.; investigation, J.T., M.W.; resources, J.T., M.W.; data curation, J.T., M.W.; writing – original draft preparation, J.T., M.W.; writing – review and editing, J.T., M.W.; visualization, M.W.; supervision, J.T.; project administration, J.T.; funding acquisition, J.T. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

Funding

This work was supported by the Bydgoszcz University of Science and Technology, as part of the “Działania Naukowe Młodych” program, under Grant: RNCB.503.12.2024.

ORCID

Martina Wieczorek  <http://orcid.org/0000-0001-6294-5542>

Jolanta Tomaszewska  <http://orcid.org/0000-0003-1361-7942>

References

- Abdellah Ali, S.F., *et al.*, 2020. Formulation and characterization of new ternary stable composites: polyvinyl chloride-wood flour- calcium carbonate of promising physicochemical properties. *Journal of Materials Research and Technology*, 9, 12840–12854. doi:10.1016/j.jmrt.2020.08.113.
- Agrawal, A., and Satapathy, A., 2015. Mathematical model for evaluating effective thermal conductivity of polymer composites with hybrid fillers. *International Journal of Thermal Sciences*, 89, 203–209. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2014.11.006.
- Alsabri, A., and Al-Ghamdi, S.G., 2020. Carbon footprint and embodied energy of PVC, PE, and PP piping: perspective on environmental performance. *Energy Reports*, 6, 364–370. doi:10.1016/j.egy.2020.11.173.
- Ari, G.A., and Aydin, I., 2010. Rheological and fusion behaviors of PVC micro- and nano-composites evaluated from torque rheometer data. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 16, 223–228. doi:10.1002/vnl.20241.
- Arthur, D.E., *et al.*, 2021. Studies on some mechanical properties of PVC-wood fibre composite. *Chemical Review and Letters*, 4, 85–91. doi:10.22034/crl.2021.242652.1076.
- Bahari, S.A., Grigsby, W.J., and Krause, A., 2017. Flexural properties of PVC/bamboo composites under static and dynamic-thermal conditions: effects of composition and water absorption. *International Journal of Polymer Science*, 2017, 1–8. doi:10.1155/2017/2717848.
- Bai, X.Y., *et al.*, 2011. The effects of wood-flour on combustion and thermal degradation behaviors of PVC in wood-flour/poly(vinyl chloride) composites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91, 34–39. doi:10.1016/j.jaap.2011.02.009.
- Bendjaouahdou, C., and Aidaoui, K., 2021. Synthesis and characterization of polyvinyl chloride/wood flour/organoclay ternary composites. *Polymers & Polymer Composites*, 29, 1–10. doi:10.1177/09673911211031139.
- Bertolino, V., *et al.*, 2020. Polysaccharides/halloysite nanotubes for smart bionanocomposite materials. *Carbohydrate Polymers*, 245, 116502. doi:10.1016/j.carbpol.2020.116502.
- Bledzki, A.K., Reihmane, S., and Gassan, J., 1998. Thermoplastics reinforced with wood fillers: a literature review. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 37, 451–468. doi:10.1080/03602559808001373.
- Cavallaro, G., Milioto, S., and Lazzara, G., 2020. Halloysite nanotubes: interfacial properties and applications in cultural heritage. *Langmuir*, 36, 3677–3689. doi:10.1021/acs.langmuir.0c00573.
- Chuayjuljit, S., *et al.*, 2018. Poly(vinyl chloride)/poly(butylene succinate)/wood flour composites: physical properties and biodegradability. *Polymer Composites*, 39, 1543–1552. doi:10.1002/pc.24098.
- Danyliuk, N., Tomaszewska, J., and Tatarchuk, T., 2020. Halloysite nanotubes and halloysite-based composites for environmental and biomedical applications. *Journal of Molecular Liquids*, 309, 113077. doi:10.1016/j.molliq.2020.113077.
- Deng, L., *et al.*, 2019. Effects of calcination and acid treatment on improving benzene adsorption performance of halloysite. *Applied Clay Science*, 181, 1–8. doi:10.1016/j.clay.2019.105240.
- Djidjelli, H., *et al.*, 2002. Effect of wood flour content on the thermal, mechanical and dielectric properties of poly(vinyl chloride). *Macromolecular Materials and Engineering*, 287, 611–618. doi:10.1002/1439-2054(20020901)287:9<611::AID-MAME611>3.0.CO;2-L.

- Fang, Y., et al., 2012. Thermal and burning properties of wood flour-poly (vinyl chloride) composite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109, 1577–1585. doi:10.1007/s10973-011-2071-y.
- Fang, Y., et al., 2013. Effect of zinc borate and wood flour on thermal degradation and fire retardancy of polyvinyl chloride (PVC) composites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 230–236. doi:10.1016/j.jaap.2012.12.028.
- Feng, A., et al., 2017. Synthesis, preparation and mechanical property of wood fiber-reinforced poly(vinyl chloride) composites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17, 3859–3863. doi:10.1166/jnn.2017.13987.
- Ghalehno, M.D., Kord, B., and Adlnasab, L., 2021. Effects of various types of modified nanoclay on the physical, mechanical, and viscoelastic characteristics of lignocellulosic filler-reinforced PVC composites. *Research Square*, 1–22. doi:10.21203/rs.3.rs-510353/v1.
- Gilbert M (2012) Poly(vinyl chloride)(PVC)-based nanocomposites. In Fengge Gao, eds. *Advances in polymer nanocomposites*. Loughborough: Woodhead Publishing, 216–237.
- Hamid, Y., Bakar, A.A., and Deirram, N., 2013. Mechanical and morphological properties of waste *Eurycoma longifolia* fiber/montmorillonite reinforced poly(vinyl chloride) hybrid composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 128, 1170–1175. doi:10.1002/app.38401.
- Hawkins, T., 1982. Evaluation of PVC compound on the brabender torque rheometer. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 4, 110–114. doi:10.1002/VNL.730040306.
- Huuhilo, T., et al., 2010. Mineral fillers for wood-plastic composites. *Wood Material Science & Engineering*, 5, 34–40. doi:10.1080/17480270903582189.
- Iulianelli GC, V., Maciel, P.D.M.C., and Tavares, M.I.B., 2011. Preparation and characterization of PVC/natural filler composites. *Macromolecular Symposia*, 299, 227–233. doi:10.1002/masy.200900104.
- Jiang, H., and Kamdem, D.P., 2004. Development of poly(vinyl chloride)/wood composites. A literature review. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 10, 59–69. doi:10.1002/vnl.20009.
- Jiang, H., and Kamdem, D.P., 2008. Thermal and dynamic mechanical behavior of poly(vinyl chloride)/wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 951–957. doi:10.1002/app.26370.
- Joshi, P.S., and Marathe, D.S., 2010. Mechanical properties of highly filled PVC/wood-flour composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29, 2522–2533. doi:10.1177/0731684409353815.
- Joussein, E., et al., 2005. Halloysite clay minerals — a review. *Clay Minerals*, 40, 383–426. doi:10.1180/0009855054040180.
- Kabir, H., et al., 2014. Investigation of physical and mechanical properties of bamboo fiber and PVC foam sheet composites. *Universal Journal of Materials Science*, 2, 119–124. doi:10.13189/ujms.2014.020603.
- Kiani, H., Ashori, A., and Mozaffari, S.A., 2011. Water resistance and thermal stability of hybrid lignocellulosic filler-PVC composites. *Polymer Bulletin*, 66, 797–802. doi:10.1007/s00289-010-0381-z.
- Klapiszewski, Ł, et al., 2015. Preparation and characterization of novel pvc/silica-lignin composites. *Polymers (Basel)*, 7, 1767–1788. doi:10.3390/polym7091482.
- Klapiszewski, Ł, et al., 2017. Preparation and characterization of eco-friendly Mg(OH)₂/lignin hybrid material and its use as a functional filler for poly (vinyl chloride). *Polymers (Basel)*, 9, 258. doi:10.3390/polym9070258.
- Kuciel, S., and Liber, A., 2005. Ocena skuteczności wzmacniania polietylenów mączką drzewną. *Polimery*, 50, 436–440.
- Kuknyó, T., and Szabo, T., 2013. Preparation and evaluation of novel wood-PVC systems. *Materials Science Forum*, 752, 225–232. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.752.225.
- Kumar, V., Tyagi, L., and Sinha, S., 2011. Wood flour-reinforced plastic composites: a review. *Reviews in Chemical Engineering*, 27, 253–264. doi:10.1515/REVCE.2011.006.
- Lee, G.W., et al., 2006. Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, 727–734. doi:10.1016/j.compositesa.2005.07.006.
- Lewandowski, K., et al., 2011. Studies of processing properties of PVC/wood composites. *Chemik*, 65, 329–336.
- Lewandowski, K., and Skórczewska, K., 2022. A brief review of poly(vinyl chloride) (PVC) recycling. *Polymers (Basel)*, 14, 3035. doi:10.3390/polym14153035.
- Liang, J., et al., 2018. Fabrication and characterization of fatty acid / wood-flour composites as novel form-stable phase change materials for thermal energy storage. *Energy and Buildings*, 171, 88–99. doi:10.1016/j.enbuild.2018.04.044.
- Liu, C., et al., 2011. Enhancement of mechanical properties of poly(vinyl chloride) with polymethyl methacrylate-grafted halloysite nanotube. *Express Polymer Letters*, 5, 591–603. doi:10.3144/expresspolymlett.2011.58.
- Liu, C., et al., 2012. Structure and properties of poly(vinyl chloride)/halloysite nanotubes nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science, Part B Physics*, 51, 968–981. doi:10.1080/00222348.2011.564106.
- Liu, C., et al., 2013. Thermal degradation behaviors of poly(vinyl chloride)/halloysite nanotubes nanocomposites. *International Journal of Polymeric Materials*, 62, 128–132. doi:10.1080/00914037.2011.617328.
- Liu, C., et al., 2014. Particle configuration and properties of poly(vinyl chloride)/halloysite nanotubes nanocomposites via in situ suspension polymerization. *Polymer Composites*, 35, 856–863. doi:10.1002/pc.22729.
- Lu, H., et al., 2010. Mechanical and shape-memory behavior of shape-memory polymer composites with hybrid fillers. *Polymer International*, 59, 766–771. doi:10.1002/pi.2785.
- Mahajan, A., and Gupta, P., 2020. Halloysite nanotubes based heterogeneous solid acid catalysts. *New Journal of Chemistry*, 44, 12897–12908. doi:10.1039/d0nj02846k.
- Maldas, D., and Kokta B, V., 1993. Performance of hybrid reinforcements in PVC composites. II: use of surface-modified mica and different cellulosic materials as reinforcements. *J Vinyl Technol*, 15, 38–44. doi:10.1002/vnl.730150111.
- Marathe, D.S., and Joshi, P.S., 2009. Characterization of highly filled wood flour-PVC composites: morphological and thermal studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 90–96. doi:10.1002/app.30452.
- Matuana, L.M., and Kim, J.-W., 2007. Fusion characteristics of rigid PVC/wood-flour composites by torque rheometry. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 13, 7–13. doi:10.1002/vnl.20092.
- Mengelloglu, F., and Matuana, L.M., 2001. Foaming of rigid PVC/wood-flour composites through a continuous extrusion process. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 7, 142–148. doi:10.1002/vnl.10282.
- Mengelloglu, F., and Matuana, L.M., 2003. Mechanical properties of extrusion-foamed rigid PVC/wood-flour composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 9, 26–31. doi:10.1002/vnl.10058.
- Mirowski, J., et al., 2021. Poly(vinyl chloride) composites with raspberry pomace filler. *Polymers (Basel)*, 13, 1–19. doi:10.3390/polym13071079.
- Mondragón, M., et al., 2009. Rigid poly (vinyl chloride)/ halloysite nanocomposites. Houston: NSTI-Nanotech.
- Mousa, A., Heinrich, G., and Wagenknecht, U., 2010. Thermoplastic composites based on renewable natural resources: unplasticized PVC/olive husk. *International Journal of Polymeric Materials*, 59, 843–853. doi:10.1080/00914037.2010.504143.
- Müller, M., Miltz, H., and Krause, A., 2012. Thermal degradation of ethanolamine treated poly(vinyl chloride)/wood flour composites. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 166–169. doi:10.1016/j.polydegradstab.2011.10.021.
- Naumenko, E., and Fakhruilin, R., 2019. Halloysite nanoclay/biopolymers composite materials in tissue engineering. *Biotechnology Journal*, 14, 1–11. doi:10.1002/biot.201900055.
- Patil, A., Patel, A., and Purohit, R., 2017. An overview of polymeric materials for automotive applications. *Materials Today: Proceedings*, 4, 3807–3815. doi:10.1016/j.matpr.2017.02.278.
- Plastics - the fast facts, 2023. Available online: <https://plasticseurope.org/resources/publications/>.
- Rezaie, J., et al., 2021. Halloysite nanotubes/carbohydrate-based hydrogels for biomedical applications: from drug delivery to tissue engineering. *Polymer Bulletin*, 79, 1–17. doi:10.1007/s00289-021-03784-w.
- Rimdisit, S., et al., 2011. Characterization of coconut fiber-filled polyvinyl chloride/acrylonitrile styrene acrylate blends. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 30, 1691–1702. doi:10.1177/0731684411427484.
- Saba, N., Tahir, P.M., and Jawaid, M., 2014. A review on potentiality of nano filler/natural fiber filled polymer hybrid composites. *Polymers (Basel)*, 6, 2247–2273. doi:10.3390/polym6082247.
- Sadjadi, S., 2020. Halloysite-based hybrids/composites in catalysis. *Applied Clay Science*, 189, 105537. doi:10.1016/j.clay.2020.105537.

- Saini, G., et al., 2008. Study on PVC composites containing Eugenia jambolana wood flour. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 2171–2179. doi:10.1002/app.27198.
- Sanadi, A.R., Caulfield, D.F., and Rowell, R.M., 1994. Reinforcing polypropylene with natural fibers. *Plastics Engineering*, 50, 27–28.
- Shah, B.L., Matuana, L.M., and Heiden, P.A., 2005. Novel coupling agents for PVC/wood-flour composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 11, 160–165. doi:10.1002/vnl.20056.
- Sombatsompop, N., et al., 2003. Effect of wood sawdust content on rheological and structural changes, and thermo-mechanical properties of PVC/sawdust composites. *Polymer International*, 52, 1847–1855. doi:10.1002/pi.1386.
- Tan, D., et al., 2016. *Surface modifications of halloysite*. Amsterdam: Developments in Clay Science.
- Thomas, S.P., 2023. Polyvinyl chloride (PVC)/halloysite (HNT) nanocomposites: thermal stability and structural characterization studies. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 36, 98–104. doi:10.1016/j.jksues.2023.06.001.
- Tironi, A., et al., 2017. Pozzolanic activity of calcined halloysite-rich kaolinitic clays. *Applied Clay Science*, 147, 11–18. doi:10.1016/j.clay.2017.07.018.
- Tomaszewska, J., et al., 2016. Tri-component recycled PVC/PE-HD material composite with keratin fibres. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 24, 73–80. doi:10.5604/12303666.1226221.
- Tomaszewska, J., et al., 2017. Advanced organic-inorganic hybrid fillers as functional additives for poly(vinyl chloride). *Polimery*, 62, 19–26. doi:10.14314/polimery.2017.019.
- Tomaszewska, J., et al., 2021. Review of recent developments of glass transition in pvc nanocomposites. *Polymers (Basel)*, 13, 1–24. doi:10.3390/polym13244336.
- Tomaszewska, J., et al., 2022. Preparation, characterization and tailoring properties of poly(vinyl chloride) composites with the addition of functional halloysite–lignin hybrid materials. *Materials (Basel)*, 1, 1–25. doi:10.3390/ma15228102.
- Tomaszewska, J., Sterzyński, T., and Piszczek, K., 2004. Rigid poly(vinyl chloride) (PVC) gelation in the brabender measuring mixer. I. equilibrium state between sliding, breaking, and gelation of PVC. *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 966–971. doi:10.1002/app.20519.
- Tomaszewska, J., Sterzyński, T., and Piszczek, K., 2007a. Rigid poly(vinyl chloride) gelation in a brabender measuring mixer. III. transformation in the torque maximum. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 3158–3164. doi:10.1002/app.26754.
- Tomaszewska, J., Sterzyński, T., and Piszczek, K., 2007b. Rigid poly(vinyl chloride) (PVC) gelation in the brabender measuring mixer. II. description of PVC gelation in the torque inflection point. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 3688–3693. doi:10.1002/app.24359.
- Tomaszewska, J., Sterzyński, T., and Walczak, D., 2021. Thermal stability of nanosilica-modified poly(vinyl chloride). *Polymers (Basel)*, 13, 1–18. doi:10.3390/polym13132057.
- Tomaszewska, J., Sterzyński, T., and Zajchowski, S., 2011. Thermal and structural effects of poly(vinyl chloride)/(wood flour) compound gelation in the brabender mixer. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 17, 239–244. doi:10.1002/vnl.20286.
- Vikulina, A., et al., 2020. Naturally derived nano- and micro-drug delivery vehicles: halloysite, vaterite and nanocellulose. *New Journal of Chemistry*, 44, 5638–5655. doi:10.1039/c9nj06470b.
- Wieczorek, M., et al., 2022. Effect of calcinated halloysite on structure and properties of rigid poly(vinyl chloride) composites. *Chemical and Process Engineering*, 43, 383–404. doi:10.24425/cpe.2022.142281.
- Wirawan, R., Zainudin, E.S., and Sapuan, S.M., 2009. Mechanical properties of natural fibre reinforced PVC composites: A review. *Sains Malaysiana*, 38, 531–535.
- Xu, K., et al., 2014. Effects of chitosan as biopolymer coupling agent on the thermal and rheological properties of polyvinyl chloride/wood flour composites. *Composites Part B: Engineering*, 58, 392–399. doi:10.1016/j.compositesb.2013.10.056.
- Yarahmadi, N., Jakubowicz, I., and Hjertberg, T., 2003. The effects of heat treatment and ageing on the mechanical properties of rigid PVC. *Polymer Degradation and Stability*, 82, 59–72. doi:10.1016/S0141-3910(03)00163-0.
- Yim, H., and Kim, D.S., 2012. Physical properties of PVC/aminosilane-treated wood flour/organoclay composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 23, 1441–1445. doi:10.1002/pat.2065.
- Yu, H., et al., 2014. Improving the antifouling property of polyethersulfone ultrafiltration membrane by incorporation of dextran grafted halloysite nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 237, 322–328. doi:10.1016/j.cej.2013.09.094.
- Yu, J., et al., 2016. Thermal degradation of PVC: A review. *Waste Management*, 48, 300–314. doi:10.1016/j.wasman.2015.11.041.
- Yue, X., Chen, F., and Zhou, X., 2011. Improved interfacial bonding of PVC/wood-flour composites by lignin amine modification. *BioResources*, 6, 2022–2044. doi:10.15376/biores.6.2.2022-2034.
- Zajchowski, S., and Tomaszewska, J., 2008. Kompozyty Polimerowo-Drzewne. *Teka Kom Bud Ekspl Masz Elektrotech Bud-OL PAN*, 54, 183–188.
- Zhang, B., et al., 2020. Geopolymerization of halloysite via alkali-activation: dependence of microstructures on precalcination. *Applied Clay Science*, 185, 1–10. doi:10.1016/j.clay.2019.105375.
- Zhao, Y., et al., 2006. Properties of poly(vinyl chloride)/wood flour/montmorillonite composites: effects of coupling agents and layered silicate. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 2874–2883. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2006.09.001.

Publikacja [P5]

Influence of Halloysite Nanotubes on Processing, Structural, Thermal Properties of
PVC/HDPE Composites with Wood Flour

Influence of halloysite nanotubes on processing, structural and thermal properties of poly(vinyl chloride)/high-density polyethylene composites with wood flour

Martina Wieczorek ^a, Jolanta Tomaszewska ^a and Izabela Klapiszewska ^b

^aFaculty of Chemical Technology and Engineering, Bydgoszcz University of Science and Technology, Bydgoszcz, Poland; ^bFaculty of Civil and Transport Engineering, Poznan University of Technology, Poznan, Poland

ABSTRACT

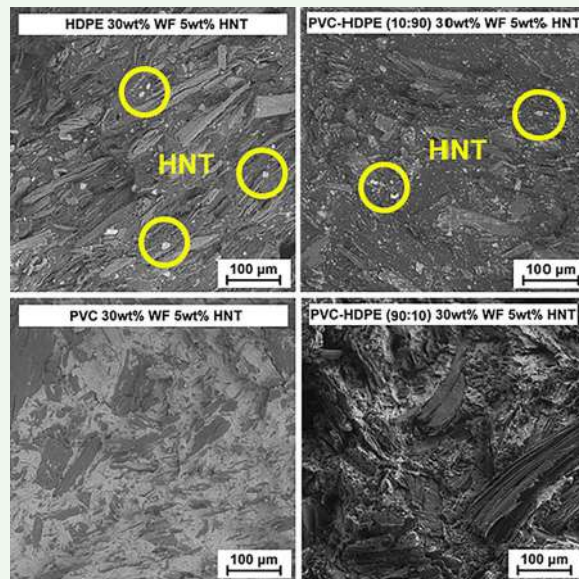
The aim of this work was to investigate the effect of halloysite nanotubes (HNT) on the processing, structural and thermal properties of poly(vinyl chloride) (PVC), high-density polyethylene (HDPE), and PVC–HDPE composites with various proportions of both polymer components containing 30 wt% wood flour (WF) and 5 wt% halloysite processed in the Brabender measuring mixer. The HNT content in the composites leads to a slight increase in the maximum torque and a reduction in the gelation time for PVC and PVC–HDPE matrix composites with the 90:10 component ratio. In addition, microscopic images of these materials showed a homogeneous distribution of HNT in the polymer matrix. The addition of mineral filler to the matrix, regardless of the polymer type, resulted in a slight increase in the torque values at the kneading endpoint. The PVC–HDPE–wood flour composites are characterized by higher thermal stability at processing temperature when HNT is loaded. The introduction of 5 wt% HNT into the PVC–HDPE 90:10 30 wt% WF blend resulted in an increase of the 2% weight loss temperature by 16°C. The simultaneous use of wood flour and halloysite as fillers for PVC–HDPE blends could be an eco-efficient solution for the new composite material sector.

ARTICLE HISTORY

Received 5 August 2024
Revised 29 September 2024
Accepted 27 October 2024

KEYWORDS

Polymer degradation; processing properties; PVC–HDPE blend; structure properties; WPC



1. Introduction

In 2022, world plastics production exceeded 400 Mt, with polymers such as polypropylene (PP) (18.9%), low-density polyethylene (LDPE) (14.1%), poly(vinyl chloride) (PVC) (12.7%), and high-density polyethylene (HDPE) (12.2%) dominating (Plastic Europe 2023). The long time required for plastics to degrade leads to an increased environmental accumulation. One way to reduce the excessive environmental pollution caused by plastic waste is through material recycling. This method of waste management allows plastics to be reused to produce

full-value products. Replacing virgin polymers with recycled plastics is both economically and environmentally beneficial. Unfortunately, polymer waste belongs to different groups, making it highly variable and never represents a single base material (Cossu and Lai 2015, Wang *et al.* 2019, Dorigato 2021, Pandey *et al.* 2023). Due to the immiscibility of many polymers, the reprocessing of mill blends into new products results in much poorer mechanical properties.

Therefore, new solutions are being investigated to obtain materials based on recycled polymers with advantageous

properties, including the production of composites with fillers of natural origin (Shebani *et al.* 2019, Jan *et al.* 2023, Xanthopoulou *et al.* 2023). To improve the compatibility of the polymer matrix with the filler, coupling agents, compatibilisers, or surface modifications of the fillers are employed to improve their dispersion in the polymer matrix and the adhesion between the hydrophilic natural filler and the hydrophobic matrix. Homogeneously dispersed filler and favorable interactions at the polymer-filler interface contribute to improved mechanical and thermal properties of the resulting composites (Sobczak *et al.* 2013, Saba *et al.* 2014).

Due to its high availability and low cost, wood flour (WF) is widely used in the production of thermoplastic polymer matrix composites, including poly(vinyl chloride). Despite several advantages, wood polymer composites (WPCs) can undergo thermal degradation at low temperatures, leading to significant deterioration in mechanical properties. To improve the thermal stability of wood-filled composites, it is therefore appropriate to introduce other additives, including mineral fillers (Huuhiilo *et al.* 2010, Yim and Kim 2012, Ghalahno *et al.* 2021). The group of mineral fillers includes halloysite, which belongs to the group of aluminosilicates. Halloysite nanotubes (HNT), as one of the structures of this mineral, are mainly used in biomedical engineering, but due to their barrier properties they can improve the thermal properties of polymer composites and also reduce the flammability of the material, provided they are homogeneously dispersed in a matrix (Joussein *et al.* 2005, Vahedi and Pasbakhsh 2015, Danyliuk *et al.* 2020).

There are many reports in the available literature on the application of halloysite (Ismail *et al.* 2016, Beltrán *et al.* 2018) and wood flour (Ares *et al.* 2010, Vázquez Fletes and Rodrigue 2021) as fillers in recycled plastics to improve their thermal properties, but there is a lack of reports on the use of both fillers simultaneously. In our previous work, we described composites with wood flour and halloysite based on one type of polymer as matrix – poly(vinyl chloride) (Wieczorek and Tomaszewska 2024). Therefore, the application of both fillers, i.e. wood flour and halloysite nanotubes, as fillers in the matrix composed of two immiscible polymers, i.e. PVC and HDPE, has been proposed in this work.

The qualitative and quantitative composition of the blends was selected on the basis of our previous work, in which the miscibility of PVC and HDPE blends was found to be improved by the addition of wood flour (Tomaszewska and Zajchowski 2013), and the beneficial effect of halloysite nanotube calcination on the properties of PVC (Wieczorek *et al.* 2022). The objective of the study was to evaluate the processability of such blends and their thermal stability under processing conditions, as well as the structure of the composites obtained.

The production of PVC/HDPE blend composites can provide a method of managing the waste of these immiscible polymers on the one hand, and waste from the wood processing industry as a source of wood filler on the other. The addition of halloysite, which is abundant in the Lower Silesia region of Poland, can improve the thermal stability of polymer–wood blends of this composition under processing conditions. In the next stage of the research, the effect of halloysite on the functional

properties of the composites, especially mechanical properties, will be determined.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The high-density polyethylene (HDPE) Hostalen ACP 5831 D (Basell Orlen Polyolefins) with a density of 958 kg/m³ and melt flow rate (190°C, 21.6 kg) = 22 g/10 min was used for the preparation of PVC–HDPE composites. The second polymer component of the blends was an unplasticized poly(vinyl chloride) (PVC) mixture with the following composition: suspension PVC Neralit 601 (Spolana Anwil Group, Neratovice, Czech Republic) (100 phr), thermal stabilizer Patstab (Patcham) (4 phr) and lubricant Naftolube FTP (Naftosafe) (1 phr). The mineral filler used was halloysite (Al₂Si₂O₅(OH)₄·2H₂O) with a molecular weight of 294.19 g/mol in the form of nanotubes with diameters from 30 to 70 nm and lengths from 1 to 3 µm (Sigma-Aldrich, CAS number 1332-58-7). Wood flour Lignocel C120 (J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co. KG, Germany) with a particle size of 70 to 150 µm was added as a plant filler.

2.2. Processing of composites

The work began with a 2 h calcination of halloysite at 800°C in a Binder dryer. The purpose of mineral calcination is to change the nature of the surface from hydrophilic to hydrophobic, thus providing greater compatibility with the polymer matrix. The wood flour was dried at 105°C for 6 h.

The processing of PVC–HDPE blends with wood and mineral fillers was performed in a Brabender mixing chamber (FDO 234H, Brabender GmbH & Co. KG, Duisburg, Germany) at a wall temperature of 185°C and a rotor speed of 30 rpm, with a friction of 1:1.5. Kneading time was 10 min. The reference materials were composites with 30 wt% wood flour processed under the same conditions. After cooling, the composites were ground. The ground material was used for rheological measurements using the melt flow rate (MFR) technique and thermal stability studies using thermogravimetric analysis (TGA). The remaining ground material was pressed in a hydraulic press at 190°C and 15 MPa to obtain plates from which samples of 100 mm × 100 mm (2 mm thick) were cut using a Seron 6090 milling plotter (Seron, Poland) for structural observation using scanning electron microscopy (SEM). The composition of the mixtures is shown in Table 1.

Table 1. Compositions of PVC, HDPE and PVC–HDPE composites.

Sample name	Matrix	Filler content (wt%)	
		WF	HNT
PVC 30WF	Poly(vinyl chloride)	30	0
PVC 30WF 5HNT			5
PVC–HDPE 90:10 30WF	Poly(vinyl chloride)-high-density polyethylene 90:10		0
PVC–HDPE 90:10 30WF 5HNT			5
HDPE 30WF	High-density polyethylene		0
HDPE 30WF 5HNT			5
PVC–HDPE 10:90 30WF	Poly(vinyl chloride)-high-density polyethylene 10:90		0
PVC–HDPE 10:90 30WF 5HNT			5

2.3. Testing methods

The samples of PVC–HDPE composites with WF and halloysite as well as composites without mineral fillers were fractured in liquid nitrogen. The fracture surfaces were evaluated using a Tescan VEGA3 scanning electron microscope (Tescan Orsay Holding a.s., Brno, Czech Republic).

An analysis of the changes in torque of the rotors during kneading as a function of time was performed to determine the processing characteristics of the compounds. Based on the recorded plastograms, the values of the maximum torque at the gelation point (M_X), the time to reach the maximum torque (t_X) as well as the value of the torque at the end point of kneading (M_E) were analyzed according to the methodology described in our previous works (Tomaszewska *et al.* 2004, 2022, Wiczorek *et al.* 2022).

The processing properties of the PVC–HDPE composites with the fillers were determined using a D4004DE MFR apparatus (Dynisco, Morgantown, WV, USA). Measurements were performed at a cylinder temperature of 190°C with a piston load of 212 N and a standard die of 8 ± 0.025 mm in length and 2.095 ± 0.005 mm in diameter. The measurement was repeated three times for each material type.

TGA measurements were performed with a TG 209 F3 analyzer (Netzsch, Selb, Germany) at a scan rate of 10°C/min under a nitrogen-protective atmosphere in the temperature range of 20–700°C. Three TGA measurements were repeated for each composition.

3. Results and discussion

3.1. Processing properties

The results of the plastographometric analysis and melt flow rate values are summarized in Table 2. To evaluate the processing properties of the composites, the torque of the rotors was recorded as a function of kneading time. The plastograms are shown in Figure 1(A,B).

The plastograms shown in Figure 1(A) are characteristic of unplasticised PVC compounds with natural filler, and their shape is indicative of the gelation process taking place under kneading conditions (Mirowski *et al.* 2021). The increase in torque due to the loading of the material into the chamber is followed by a decrease to a minimum value associated with the gradual comminution of the PVC primary grains. This is followed by a gradual melting of the grains elements, accompanied by an increase in torque to a maximum value

indicating the gelation of the material (M_X). The time taken to reach the maximum torque (t_X), considered the gelation time, was also analyzed. When M_X is exceeded, the torque decreases and stabilizes, allowing the equilibrium torque (M_E) to be determined (Tomaszewska *et al.* 2007, 2008).

A different shape of the plastograms of composites with HDPE and PVC–HDPE 10:90 matrices is characterized by only one maximum related to the loading of the Brabender chamber (Figure 1(B)). After this stage, the torque value decreases and approaches equilibrium after about 10 min, which is related to the gradual plasticization of the material and the reduction of its viscosity.

The shortest gelation time was recorded for the PVC 30WF 5HNT composite, which is 5% shorter than for the PVC 30WF composite. At the same time, an increase in the maximum torque value was observed. Our previous work (Wiczorek *et al.* 2022) found similar effects for PVC composites with raw and calcined halloysite from the Dunino mine in Poland. The introduction of calcined halloysite into the PVC matrix resulted in an increase in maximum torque and a reduction in the time required to achieve it. The observed effects are related to the increased friction between the particles of both fillers, which generates additional heat transferred to the comminuted PVC grains, resulting in faster fusion.

The effect of slightly reduced gelation time due to the introduction of HNT was also observed for the PVC–HDPE 90:10 30WF composite, although the presence of HDPE in the polymer matrix contributed to an increase in t_X . The polyethylene component also contributes to a reduction in M_X values of more than 8 Nm compared to the PVC matrix composite; the addition of HNT increase the M_X value of the PVC–HDPE 90:10 30WF composite by 5%.

The highest increase in the torque value at the kneading endpoint of about 10% was observed when HNT was introduced into the HDPE matrix. For composites without HNT, changing the matrix from PVC to PVC–HDPE 90:10 and from HDPE to PVC–HDPE 10:90 was associated with a decrease in M_E values of 1.2 and 0.2 Nm, respectively.

In conclusion, the simultaneous introduction of two types of fillers – plant and mineral – contributes to changes in the processing of composites, but does not limit the possibility of obtaining composites with a matrix composed of immiscible polymers. Similar conclusions were presented in our previous papers (Klapiszewski *et al.* 2017, Tomaszewska *et al.* 2017), where beneficial processing properties of PVC–based composites with hybrid organic–inorganic fillers were found.

The melt flow rate values, as a measure of the ability of the material melt to flow under pressure, allow the determination of the processing properties of the tested materials. According to the supplier of the HDPE, the MFR_(190°C, 21.6kg) value is 22.00 g/10 min. Based on previous studies, the MFR_(190°C, 21.6kg) of the PVC blend used in this study was reported to be 9.56 g/10 min (Skórczewska *et al.* 2022). The incorporation of 30 wt% wood flour into the PVC and HDPE polymer matrix results in a reduction of the MFR values by 8.13 and 9.85 g/10 min, respectively.

With the introduction of 5 wt% halloysite nanotubes into the polymer matrix, regardless of their type, there is a tendency to decrease the MFR, which is related to the increase in viscosity

Table 2. Processing properties and melt flow rate of the PVC, HDPE and PVC–HDPE composites with wood flour and calcinated halloysite nanotubes.

Sample	t_X (min)	M_X (Nm)	M_E (Nm)	MFR (g/10 min)
PVC 30WF	4.0 (0.5)	40.6 (0.9)	29.0 (0.9)	1.43 (0.19)
PVC 30WF 5HNT	3.8 (0.9)	42.3 (0.7)	29.6 (0.8)	1.32 (0.17)
PVC–HDPE 90:10 30WF	4.8 (0.7)	32.7 (0.8)	27.8 (0.9)	2.05 (0.22)
PVC–HDPE 90:10 30WF 5HNT	4.4 (1.0)	34.4 (0.8)	27.9 (0.7)	1.55 (0.15)
HDPE 30WF	–	–	27.1 (0.4)	12.15 (0.35)
HDPE 30WF 5HNT	–	–	29.7 (1.0)	7.53 (0.25)
PVC–HDPE 10:90 30WF	–	–	26.9 (0.7)	11.51 (0.18)
PVC–HDPE 10:90 30WF 5HNT	–	–	27.6 (0.9)	7.99 (0.27)

Note: Standard deviations in parenthesis.

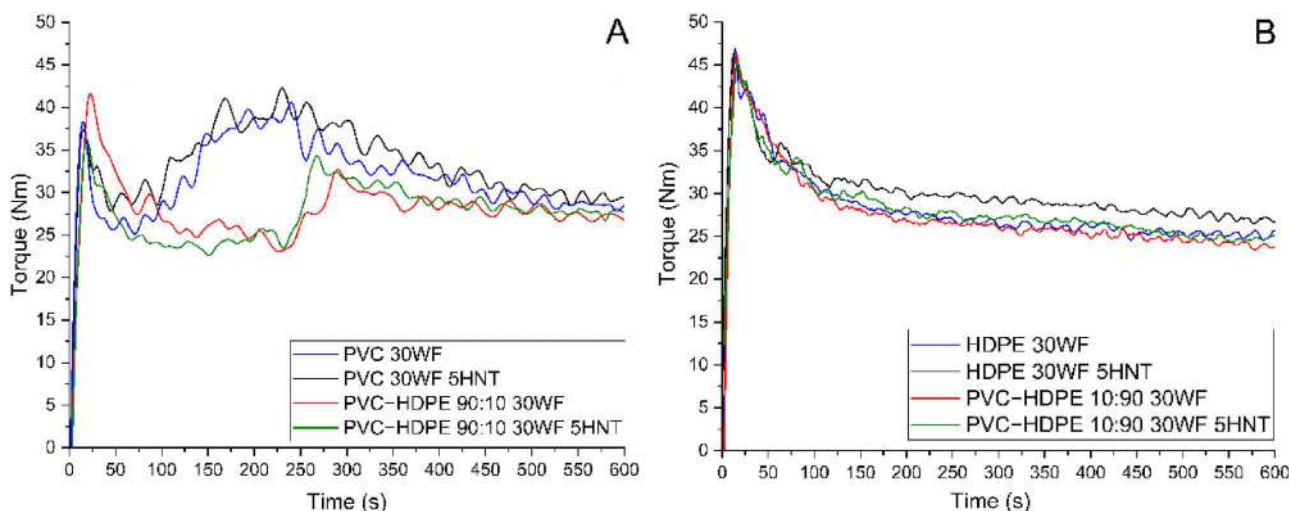


Figure 1. Torque vs. kneading time for PVC and PVC–HDPE 90:10 composites (A), HDPE and PVC–HDPE 10:90 composites (B) without and with 5 wt% halloysite nanotubes and wood flour.

of the plasticized composite (Thabet *et al.* 2011, Altay *et al.* 2021). The highest decrease in MFR values of 38% associated with the introduction of HNT was recorded for the HDPE 30W composite. A decrease in the MFR value as a consequence of the addition of fillers such as silica, lignin or hybrid silica-lignin fillers to unplasticized PVC blends has been shown in our previous work (Klapiszewski *et al.* 2015).

3.2. Structure observations

The morphology of the PVC, PVC–HDPE and HDPE composites without and with 5 wt% HNT was evaluated using SEM images (Figure 2(A–H)). The fracture surface of the composites with PVC–HDPE blends as matrix shows inclusions of polymer particles with a lower proportion homogeneously dispersed in the continuous phase of the dominant polymer (Figure 2(C,D, G,H)).

The SEM images of the PVC and PVC–HDPE 90:10 composites with wood flour reveal polymer-embedded fibers, indicating the presence of strong interfacial adhesion (Figure 2(A–D)). Furthermore, HNT agglomerates are not visible in the images (Figure 2(B,D)) suggesting that the mineral nanotubes are homogeneously dispersed in the matrix. The uniform distribution of halloysite particles may be related to higher friction due to higher shear stresses during processing associated with the content of wood flour particles in the PVC mixture. We came to the similar conclusions in our previous research (Wieczorek and Tomaszewska 2024) where beneficial dispersion of the halloysite nanotubes in PVC/wood flour composite and favorable polymer–wood flour interfacial interactions was also observed. In contrast, the images of the HDPE and PVC–HDPE 10:90 matrix composites show that the wood particles are not completely embedded in the polymer or even pulled out the matrix, which may be due to poor adhesion between the fibers and the HDPE matrix (Figure 2(E–H)). Although the HDPE and PVC–HDPE 10:90 composites were produced in a molten state under shear and thermal conditions similar to those of PVC materials, agglomerates of HNT with diameters of 5–10 μm can be observed (Figure 2(F,H)),

highlighted by red circles. Similar microscopic observations have been described by Abd El-Fattah and Abd Elkader (2018), for HDPE composites with maleated polyethylene coupling agent, wood flour and bentonite clay. The SEM micrographs of the HDPE-based composites showed some voids caused by the extraction of wood flour from the matrix despite the use of a coupling agent. In addition, the occurrence of bentonite clay agglomerates is observed in samples containing 4 and 6 wt%.

3.3. Thermal stability

The dependence of the mass loss of PVC, PVC–HDPE 90:10, HDPE and PVC–HDPE 10:90 composites with wood flour, without and with 5 wt% halloysite nanotubes as a function of increasing temperature is presented in Figure 3. The degradation process of PVC and HDPE with wood flour consists of two steps. In the case of PVC/wood flour composites, the degradation processes typical of PVC and wood flour overlap (Figure 3(A)). The first stage is related to the water loss present in the wood flour at temperatures up to 100–120°C. Then, at a temperature of approx. 250°C, two processes occur simultaneously: the decomposition of the wood flour mainly to formic acid, and the dehydrochlorination reaction of PVC, leading to the formation of the polyene structure. At temperatures higher than 320°C, simultaneous degradation of the hemicellulose and cellulose of the wood flour and thermal cracking of the carbonaceous conjugated polyene sequences and formation of residual chars (Bai *et al.* 2011, Cruz *et al.* 2021). Thermograms of polymer blend matrix composite samples with a predominant PVC content follow a similar two-step pattern (Figure 3(B)).

The thermograms of the HDPE–wood flour composite (Figure 3(C)) show the weight loss at temperatures up to 350°C associated with wood flour degradation (Fatima Ezzahrae *et al.* 2023). The degradation process of HDPE includes a stage starting at 380°C, in which the polymer rapidly loses mass and is almost completely converted to volatile substances (Lee *et al.* 2006, Al-Bayaty *et al.* 2020).

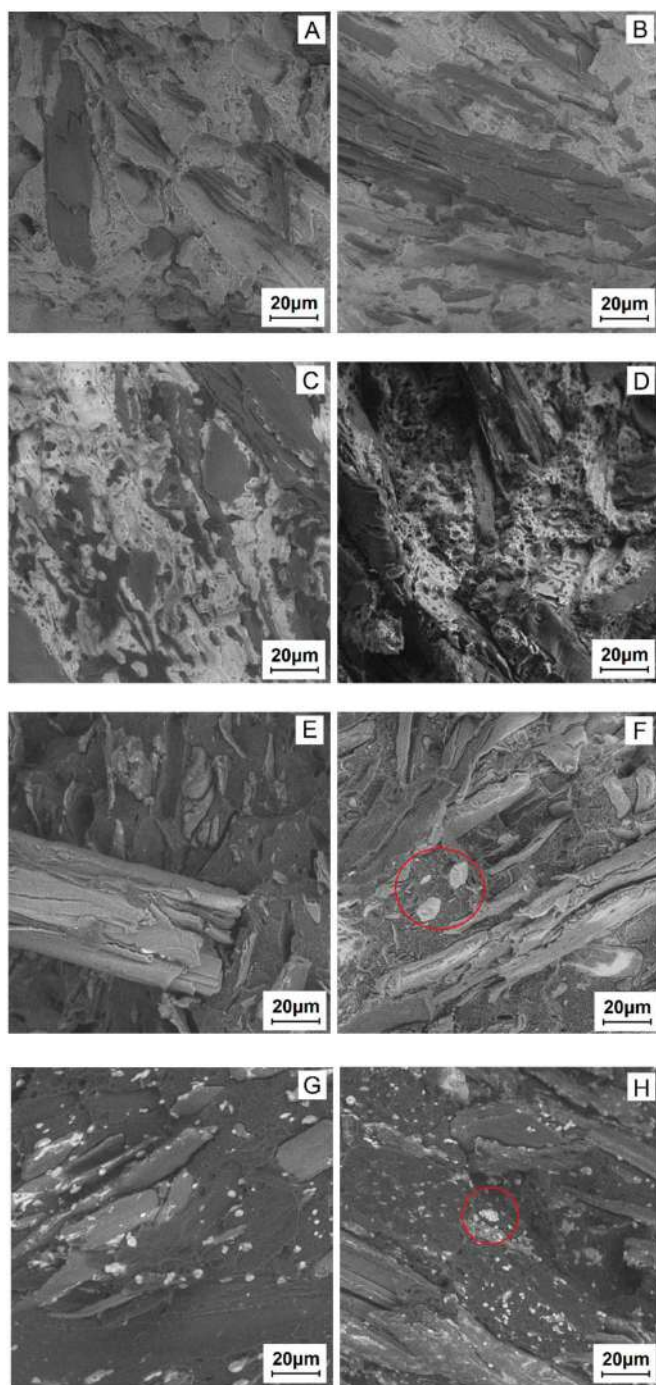


Figure 2. SEM images of composites: (A) PVC 30WF, (B) PVC 30WF 5HNT, (C) PVC–HDPE 90:10 30WF, (D) PVC–HDPE 90:10 30WF 5HNT, (E) HDPE 30WF, (F) HDPE 30WF 5HNT, (G) PVC–HDPE 10:90 30WF, (H) PVC–HDPE 10:90 30WF 5HNT.

It should be noted that the mass loss in the first stage of degradation is about 50% for materials with a dominant PVC content in the matrix, whereas it is only about 20% for materials with a dominant HDPE content in a matrix.

Based on the thermograms presented, it can be concluded that halloysite has a favorable effect on the thermal stability of the materials studied. The addition of 5 wt% HNT to PVC, HDPE and PVC–HDPE matrix composites with 90:10 ratio causes a shift of the mass loss temperature toward higher temperatures. This effect is particularly visible above 300°C in the case of composites with a PVC-dominant matrix, while it

can be seen above 500°C in composites with HDPE as the dominant component in the matrix.

From the point of view of the safe processing of PVC–HDPE-based composites with wood flour in the plasticized state, without the risk of thermal degradation, it was important to determine the influence of their composition, with particular reference to halloysite, on the degradation processes that occur leading to mass loss in the processing temperature range. Figure 4 presents the mass loss of the PVC–HDPE composite with wood flour, without and with 5 wt% HNT, as a function of temperature from 160°C to 200°C, which is the temperature range at which PVC and HDPE are routinely processed.

The highest mass loss at temperature of 200°C of PVC–HDPE blends with PVC as the dominant phase is 2.3%, while HDPE is the majority phase with 1.9%. Nevertheless, the introduction of 5 wt% halloysite into the polymer–wood mixture, regardless of its composition, leads to a reduction in mass loss at processing temperatures, thus improving thermal stability. In the case of PVC–HDPE 90:10 30WF 5HNT, this reduction in mass loss is particularly noticeable at temperatures below 190°C. The mass loss at 170°C and 180°C is 16% and 11% lower, respectively, compared to the value of the PVC–HDPE 90:10 30WF composite.

Although mineral filler agglomerates are visible on the fracture surface of the PVC–HDPE 10:90 30WF 5HNT composite sample (Figure 2(H)), a reduction in the weight loss of this material is also observed. Its value is lower by 14% and 16% at temperatures of 190°C and 200°C, respectively, compared to the mass loss of the PVC–HDPE 10:90 30WF sample. The observed effects may be related to the formation of a barrier effect that affects heat absorption and impeding its transport in the material (Tham *et al.* 2016, Tas *et al.* 2017, Abdullah *et al.* 2019). In addition, volatile degradation products can be trapped in the hollow interior of halloysite nanotube structures (Sahnoune *et al.* 2019, Kumar *et al.* 2024).

4. Conclusion

A mixture of poly(vinyl chloride) and high-density polyethylene, especially with a component ratio such as 90:10, could be a suitable material for the production of composites filled with wood flour and halloysite nanotubes. In this case, the addition of mineral filler has a favorable effect on the processing properties of the composites, leading to a reduction of the gelation time. Simultaneously, an inconsiderable increase of torque was found which is negligible regarding the load on the processing machine. The increase in viscosity associated with the addition of 5 wt% HNT is confirmed by the lower values of mass flow rate. Furthermore, the PVC and PVC–HDPE 90:10 composites with wood flour and halloysite nanotubes are characterized by good homogeneity, as evidenced by the analysis of SEM images. However, the structure of HDPE-dominant composites is not homogeneous, with HNT agglomerates visible on the surface of the fractures.

Halloysite nanotubes have a positive effect on the thermal stability of composites, influencing the reduction of weight loss in the temperature range at which PVC and HDPE are routinely processed.

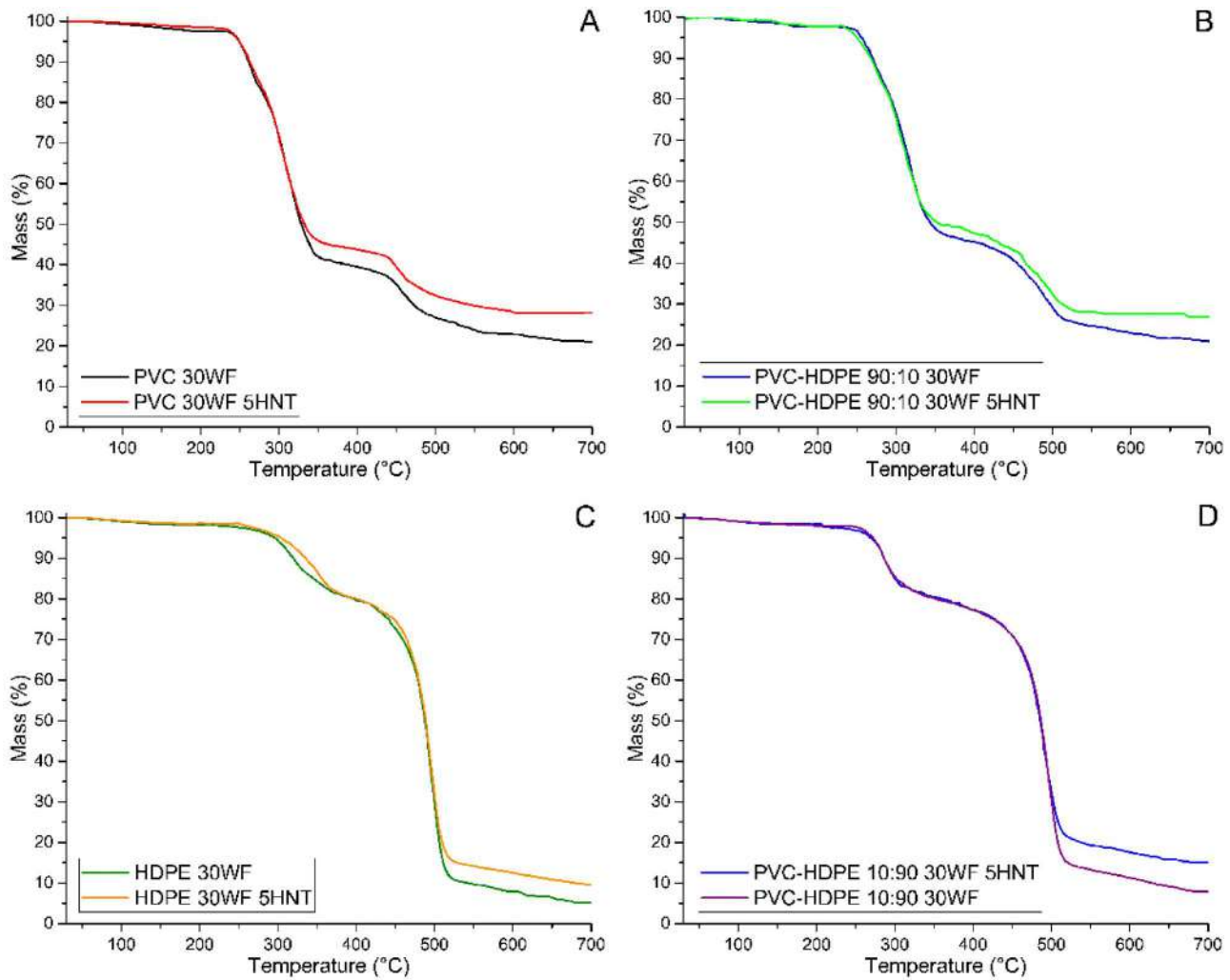


Figure 3. TGA thermograms of PVC (A), PVC–HDPE 90:10 (B), HDPE (C), and PVC–HDPE 10:90 (D) composites with wood flour, without and with 5 wt% halloysite nanotubes.

The reduction in weight loss at processing temperatures, which demonstrates the effect of HNTs in retarding the degradation process, is advantageous for the safe processing of

composites by classical methods, mainly extrusion. In conclusion, the use of PVC–HDPE blends and natural-derived fillers to produce new materials is an environmentally friendly solution that can be applied in the recycling industry. However, it is advisable to continue research on the functionalization of HNTs to obtain polymer composites with a better distribution of halloysite nanotubes, especially in HDPE and PVC–HDPE 10:90 matrix. The evaluation of the static and dynamic mechanical properties of composites with the compositions proposed in this work is currently the subject of ongoing research.

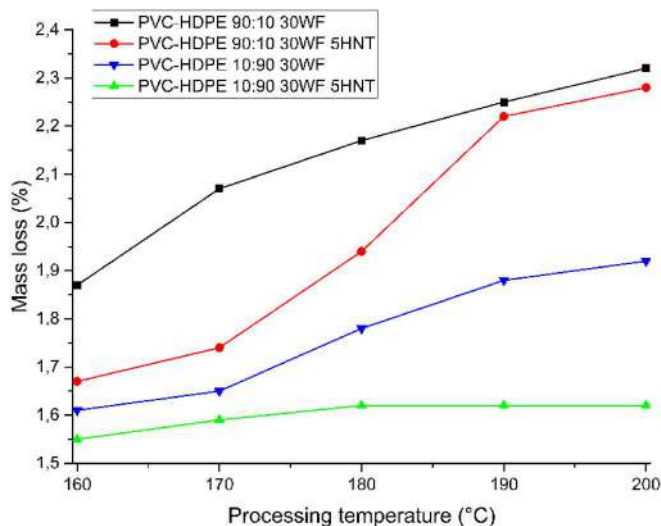


Figure 4. Mass loss of PVC–HDPE composites with WF, without and with 5 wt% halloysite nanotubes as a function of processing temperature.

Acknowledgements

Conceptualization, M.W., J.T.; methodology, M.W., J.T.; software, M.W., J.T.; formal analysis, M.W., J.T.; investigation, M.W., J.T., I.K.; resources, J.T.; data curation, M.W., J.T.; writing – original draft preparation, M.W., J.T., I.K.; writing – review and editing, M.W., J.T.; visualization, M.W., J.T.; supervision, J.T.; project administration, J.T.; funding acquisition, J.T. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

Funding

The APC was funded by Bydgoszcz University of Science and Technology, as part of the “Działania Naukowe Młodych” program [grant number RNCB.503.12.2024].

ORCID

Martina Wieczorek  <http://orcid.org/0000-0001-6294-5542>

Jolanta Tomaszewska  <http://orcid.org/0000-0003-1361-7942>

Izabela Klapiszewska  <http://orcid.org/0000-0002-9498-1027>

References

- Abd El-Fattah, A. and Abd Elkader, E., 2018. Influence of different clays on the mechanical, thermal, and water absorption properties of recycled high-density polyethylene/wood flour hybrid composites. *Journal of Composite Materials*, 52, 1215–1226. doi:10.1177/0021998317723180.
- Abdullah, Z., et al., 2019. Water and gas barrier properties of polyvinyl alcohol (PVA)/ starch (ST)/ glycerol (GL)/ halloysite nanotube (HNT) bio-nanocomposite films: experimental characterisation and modelling approach. *Composites Part B: Engineering*, 174, 107033. doi:10.1016/j.compositesb.2019.107033.
- Al-Bayaty, S.A., Al-Uqaily, R.A.H., and Hameed, S., 2020. Study of thermal degradation kinetics of high density polyethylene (HDPE) by using TGA technique. *AIP Conference Proceedings*, 2290, 020001. doi:10.1063/5.0027503.
- Altay, L., et al., 2021. The effect of various mineral fillers on thermal, mechanical, and rheological properties of polypropylene. *Research on Engineering Structures and Materials*, 7, 361–373. doi:10.17515/resm2021.258ma0213.
- Ares, A., et al., 2010. Rheological, mechanical and thermal behaviour of wood polymer composites based on recycled polypropylene. *Journal of Polymers and the Environment*, 18, 318–325. doi:10.1007/s10924-010-0208-x.
- Bai, X.Y., et al., 2011. The effects of wood-flour on combustion and thermal degradation behaviors of PVC in wood-flour/poly(vinyl chloride) composites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91, 34–39. doi:10.1016/j.jaap.2011.02.009.
- Beltrán, F.R., de la Orden, M.U., and Martínez Urreaga, J., 2018. Amino-modified halloysite nanotubes to reduce polymer degradation and improve the performance of mechanically recycled poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 26, 4046–4055. doi:10.1007/s10924-018-1276-6.
- Cossu, R. and Lai, T., 2015. Automotive shredder residue (ASR) management: an overview. *Waste Management*, 45, 143–151. doi:10.1016/j.wasman.2015.07.042.
- Cruz, P.P.R., et al., 2021. Thermal dehydrochlorination of pure PVC polymer: part I—thermal degradation kinetics by thermogravimetric analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 138, 1–18. doi:10.1002/app.50598.
- Danyliuk, N., Tomaszewska, J., and Tatarchuk, T., 2020. Halloysite nanotubes and halloysite-based composites for environmental and biomedical applications. *Journal of Molecular Liquids*, 309, 113077. doi:10.1016/j.molliq.2020.113077.
- Dorigato, A., 2021. Recycling of polymer blends. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 4, 53–69. doi:10.1016/j.aiepr.2021.02.005.
- Fatima Ezzahrae, M., et al., 2023. Thermal and mechanical properties of a high-density polyethylene (HDPE) composite reinforced with wood flour. *Materials Today: Proceedings*, 72, 3602–3608. doi:10.1016/j.matpr.2022.08.394.
- Ghalehno, M.D., Kord, B., and Adlnasab, L., 2021. Effects of various types of modified nanoclay on the physical, mechanical, and viscoelastic characteristics of lignocellulosic filler-reinforced PVC composites. *Research Square*, 1–22. doi:10.21203/rs.3.rs-510353/v1.
- Huuhilo, T., et al., 2010. Mineral fillers for wood-plastic composites. *Wood Material Science & Engineering*, 5, 34–40. doi:10.1080/17480270903582189.
- Ismail, H., et al., 2016. Effects of halloysite nanotubes on the properties of polypropylene/(recycled natural rubber gloves)/(halloysite nanotubes composites). *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 22, 487–491. doi:10.1002/vnl.21473.
- Jan, P., et al., 2023. Tribological behaviour of green wood-based unrecycled and recycled polypropylene composites. *Wear*, 524–525, 1–8. doi:10.1016/j.wear.2023.204826.
- Joussein, E., et al., 2005. Halloysite clay minerals—a review. *Clay Minerals*, 40, 383–426. doi:10.1180/0009855054040180.
- Klapiszewski, Ł., et al., 2015. Preparation and characterization of novel PVC/silica-lignin composites. *Polymers (Basel)*, 7, 1767–1788. doi:10.3390/polym7091482.
- Klapiszewski, Ł., et al., 2017. Preparation and characterization of eco-friendly Mg(OH)₂/lignin hybrid material and its use as a functional filler for poly(vinyl chloride). *Polymers (Basel)*, 9, 258. doi:10.3390/polym9070258.
- Kumar, L., et al., 2024. Halloysite nanotube as a functional material for active food packaging application: a review. *Food and Bioprocess Technology*, 17, 33–46. doi:10.1007/s11947-023-03092-3.
- Lee, S.-Y., Doh, G.-H., and Kang, I.-A., 2006. Thermal behavior of Hwangto and wood flour reinforced high density polyethylene (HDPE) composites. *Journal of the Korean Wood Science and Technology*, 34, 59–66.
- Mirowski, J., et al., 2021. Poly(vinyl chloride) composites with raspberry pomace filler. *Polymers (Basel)*, 13, 1–19. doi:10.3390/polym13071079.
- Pandey, K.P., et al., 2023. Practical ways to recycle plastic: current status and future aspects. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 25, 1249–1266. doi:10.1007/s10163-023-01611-0.
- Plastic Europe, 2023. *Plastics – the fast facts 2023*. Available from: <https://plasticseurope.org/resources/publications/>.
- Saba, N., Tahir, P.M., and Jawaid, M., 2014. A review on potentiality of nano filler/natural fiber filled polymer hybrid composites. *Polymers (Basel)*, 6, 2247–2273. doi:10.3390/polym6082247.
- Sahnoune, M., et al., 2019. Fire retardancy effect of phosphorus-modified halloysite on polyamide-11 nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 59, 526–534. doi:10.1002/pen.24961.
- Shebani, A., et al., 2019. Impact strength and surface hardness properties: virgin PVC versus recycled PVC composites filled with two different natural fibers. 2nd Conference for Engineering Sciences and Technology.
- Skórczewska, K., et al., 2022. Waste eggshells as a natural filler for the poly(vinyl chloride) composites. *Polymers (Basel)*, 14, 1–20. doi:10.3390/polym14204372.
- Sobczak, L., Brüggemann, O., and Putz, R.F., 2013. Polyolefin composites with natural fibers and wood-modification of the fiber/filler-matrix interaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 127, 1–17. doi:10.1002/app.36935.
- Tas, C.E., et al., 2017. Halloysite nanotubes/polyethylene nanocomposites for active food packaging materials with ethylene scavenging and gas barrier properties. *Food and Bioprocess Technology*, 10, 789–798. doi:10.1007/s11947-017-1860-0.
- Thabet, A., Mobarak, Y.A., and Bakry, M., 2011. A review of nano-fillers effects on industrial polymers and their characteristics. *Journal of Engineering Science*, 39, 377–403.
- Tham, W.L., et al., 2016. Poly(lactic acid)/halloysite nanotube nanocomposites with high impact strength and water barrier properties. *Journal of Composite Materials*, 50, 3925–3934. doi:10.1177/0021998316628972.
- Tomaszewska, J., et al., 2017. Advanced organic-inorganic hybrid fillers as functional additives for poly(vinyl chloride). *Polimery*, 62, 19–26. doi:10.14314/polimery.2017.019.
- Tomaszewska, J., et al., 2022. Preparation, characterization and tailoring properties of poly(vinyl chloride) composites with the addition of functional halloysite-lignin hybrid materials. *Materials (Basel)*, 15, 1–25. doi:10.3390/ma15228102.
- Tomaszewska, J., Sterzyński, T., and Piszczek, K., 2004. Rigid poly(vinyl chloride) (PVC) gelation in the brabender measuring mixer. I. Equilibrium state between sliding, breaking, and gelation of PVC. *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 966–971. doi:10.1002/app.20519.
- Tomaszewska, J., Sterzyński, T., and Piszczek, K., 2007. Rigid poly(vinyl chloride) (PVC) gelation in the brabender measuring mixer. II. Description of PVC gelation in the torque inflection point. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 3688–3693. doi:10.1002/app.24359.

- Tomaszewska, J., Sterzyński, T., and Piszczek, K., 2008. The influence of the chamber temperature in the Brabender measuring mixer on the state of equilibrium of the torque of rigid poly (vinyl chloride). *Polimery*, 53, 678–680. doi:10.14314/polimery.2008.678.
- Tomaszewska, J. and Zajchowski, S., 2013. Właściwości mechaniczne i struktura mieszanin recyklatów polietylenu i poli(chloroku winylu) napełnionych mączką drzewną. *Polimery*, 58, 106–113. doi:10.14314/polimery.2013.106.
- Vahedi, V. and Pasbakhsh, P., 2015. Polymer nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes: a review. In: G. Jock Churchman, ed. *Natural mineral nanotubes properties and applications*. Florida, 141–169.
- Vázquez Fletes, R.C. and Rodrigue, D., 2021. Effect of wood fiber surface treatment on the properties of recycled HDPE/maple fiber composites. *Journal of Composites Science*, 5, 1–16. doi:10.3390/jcs5070177.
- Wang, H., Zhang, Y., and Wang, C., 2019. Surface modification and selective flotation of waste plastics for effective recycling—a review. *Separation and Purification Technology*, 226, 75–94. doi:10.1016/j.seppur.2019.05.052.
- Wieczorek, M., et al., 2022. Effect of calcinated halloysite on structure and properties of rigid poly (vinyl chloride) composites. *Chemical and Process Engineering*, 43, 383–404. doi:10.24425/cpe.2022.142281.
- Wieczorek, M. and Tomaszewska, J., 2024. Poly(vinyl chloride) composites reinforced with wood flour and calcinated halloysite. *Wood Material Science & Engineering*, 1–16. doi:10.1080/17480272.2024.2380862.
- Xanthopoulou, E., et al., 2023. Evaluation of eco-friendly hemp-fiber-reinforced recycled HDPE composites. *Journal of Composites Science*, 7, 1–21. doi:10.3390/jcs7040138.
- Yim, H. and Kim, D.S., 2012. Physical properties of PVC/aminosilane-treated wood flour/organoclay composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 23, 1441–1445. doi:10.1002/pat.2065.

13.2 OŚWIADCZENIE AUTORA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Oświadczenie Autora rozprawy doktorskiej

Mgr inż. Martina Wieczorek
(tytuł zawodowy, imiona i nazwisko autora rozprawy doktorskiej)

Form-Plast S.A. /Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich
(miejsce pracy/afiliacja)

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, iż mój wkład autorski w niżej wymienionych artykułach naukowych stanowiących cykl publikacji rozprawy doktorskiej był następujący*:

1. **Martina Wieczorek**, Jolanta Tomaszewska, Tomasz Bajda, Jacek Długosz, *Effect of calcinated halloysite on structure and properties of rigid poly (vinyl chloride) composites*, Chemical and Process Engineering 43, 3, (2022): 383-404, DOI: 10.24425/cpe.2022.142281, pkt. MNiSW 100, Impact Factor 0,6.

Wykonane zadania przez Doktorantkę w ramach artykułu:

- a) Udział w opracowaniu i rozwoju koncepcji badawczej we współpracy z promotorem,
- b) Udział w planowaniu metodologii prac badawczych,
- c) Przeprowadzenie prac badawczych obejmujących badania strukturalne napełniaczy, przygotowanie kompozytów, badania przetwórcze, strukturalne, termiczne i mechaniczne kompozytów,
- d) Współudział w analizie i interpretacji wyników prac badawczych,
- e) Weryfikacja oraz zapewnienie powtarzalności eksperymentów i wyników badawczych,
- f) Gromadzenie i przetwarzanie danych badawczych, ich wstępne opracowanie oraz przechowywanie,
- g) Zastosowanie metod statystycznych w celu poprawnej analizy danych eksperymentalnych,
- h) Przygotowanie odpowiedniej formy prezentacji danych badawczych,
- i) Udział w opracowaniu publikacji wraz z przeglądem literatury przedmiotu,
- j) Współredakcja odpowiedzi na recenzje oraz ostatecznej wersji publikacji.

2. Jolanta Tomaszewska, **Martina Wieczorek**, Katarzyna Skórczewska, Izabela Kłapiszewska, Krzysztof Lewandowski, Łukasz Kłapiszewski, *Preparation, Characterization and Tailoring Properties of Poly(Vinyl Chloride) Composites with the Addition of Functional Halloysite-Lignin Hybrid Materials*, Materials 15, 22 (2022): 8102, DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15228102>, pkt. MNiSW 140, Impact Factor 3,4.

Wykonane zadania przez Doktorantkę w ramach artykułu:

- a) Udział w opracowaniu i rozwoju koncepcji badawczej we współpracy z promotorem,
- b) Udział w planowaniu metodologii prac badawczych,
- c) Przeprowadzenie prac badawczych obejmujących przygotowanie kompozytów, badania przetwórcze, termiczne i mechaniczne kompozytów,

* W przypadku prac dwu- lub wieloautorских wymagane są oświadczenia kandydata do stopnia doktora oraz współautorów, wskazujące na ich merytoryczny wkład w powstanie każdej pracy (np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań – np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie ankiet itp., wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu i inne). Określenie wkładu danego autora, w tym kandydata do stopnia doktora, powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

- d) Współdział w analizie i interpretacji wyników prac badawczych,
- e) Weryfikacja oraz zapewnienie powtarzalności eksperymentów i wyników badawczych,
- f) Gromadzenie i przetwarzanie danych badawczych, ich wstępne opracowanie oraz przechowywanie,
- g) Zastosowanie metod statystycznych w celu poprawnej analizy danych eksperymentalnych,
- h) Przygotowanie odpowiedniej formy prezentacji danych badawczych,
- i) Udział w opracowaniu publikacji.

3. **Martina Wieczorek**, Tetiana Tatarчук, Katarzyna Skórczewska, Joanna Szulc, Jolanta Tomaszewska, *The Effect of Silanized Halloysite Nanotubes on the Structure of Polyethylene – Based Composite*, Materials 17, 13, (2024), DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17133260>, pkt. MNiSW 140, Impact Factor 3,4.

Wykonane zadania przez Doktorantkę w ramach artykułu:

- a) Udział w opracowaniu i rozwoju koncepcji badawczej we współpracy z promotorem,
- b) Udział w planowaniu metodologii prac badawczych,
- c) Przeprowadzenie prac badawczych obejmujących przygotowanie kompozytów oraz badania strukturalne napełniaczy i kompozytów,
- d) Współdział w analizie i interpretacji wyników prac badawczych,
- e) Weryfikacja oraz zapewnienie powtarzalności eksperymentów i wyników badawczych,
- f) Gromadzenie i przetwarzanie danych badawczych, ich wstępne opracowanie oraz przechowywanie,
- g) Zastosowanie metod statystycznych w celu poprawnej analizy danych eksperymentalnych,
- h) Przygotowanie odpowiedniej formy prezentacji danych badawczych,
- i) Udział w opracowaniu publikacji wraz z przeglądem literatury przedmiotu,
- j) Współredagowanie odpowiedzi na recenzje oraz ostatecznej wersji publikacji.

4. **Martina Wieczorek**, Jolanta Tomaszewska, *Poly(vinyl chloride) Composites Reinforced with Wood Flour and Calcinated Halloysite*, Wood Material Science and Engineering, (2024), 1-16, DOI: <https://doi.org/10.1080/17480272.2024.2380862>, pkt. MNiSW 100, Impact Factor 2,3.

Wykonane zadania przez Doktorantkę w ramach artykułu:

- a) Udział w opracowaniu i rozwoju koncepcji badawczej we współpracy z promotorem,
- b) Udział w planowaniu metodologii prac badawczych,
- c) Przeprowadzenie prac badawczych obejmujących badania strukturalne napełniaczy, przygotowanie kompozytów, badania przetwórcze, strukturalne, termiczne i mechaniczne kompozytów,
- d) Weryfikacja oraz zapewnienie powtarzalności eksperymentów i wyników badawczych,
- e) Gromadzenie i przetwarzanie danych badawczych, ich wstępne opracowanie oraz przechowywanie,
- f) Zastosowanie metod statystycznych w celu poprawnej analizy danych eksperymentalnych,
- g) Przygotowanie odpowiedniej formy prezentacji danych badawczych,
- h) Udział w opracowaniu publikacji wraz z przeglądem literatury przedmiotu,
- i) Współredagowanie odpowiedzi na recenzje oraz ostatecznej wersji publikacji.

5. **Martina Wieczorek**, Jolanta Tomaszewska, Izabela Kłapiszewska, *Influence of Halloysite Nanotubes on Processing, Structural and Thermal Properties of PVC/HDPE Composites with Wood Flour*, Wood Material Science and Engineering, (2024), 1-8, DOI: <https://doi.org/10.1080/17480272.2024.2423372>, pkt. MNiSW 100, Impact Factor 2,3.
Wykonane zadania przez Doktorantkę w ramach artykułu:

Załącznik nr 3 do
Instrukcji drukowania, gromadzenia, rejestrowania
i udostępniania rozpraw doktorskich przez rady naukowe
dyscyplin (dyscyplin artystycznych) prowadzących
postępowanie w sprawie nadania stopnia naukowego doktora

- a) Udział w opracowaniu i rozwoju koncepcji badawczej we współpracy z promotorem,
- b) Udział w planowaniu metodologii prac badawczych,
- c) Przeprowadzenie prac badawczych w zakresie przygotowania kompozytów, badań strukturalnych, przetwórczych i termicznych kompozytów,
- d) Weryfikacja oraz zapewnienie powtarzalności eksperymentów i wyników badawczych,
- e) Gromadzenie i przetwarzanie danych badawczych, ich wstępne opracowanie oraz przechowywanie,
- f) Zastosowanie metod statystycznych w celu poprawnej analizy danych eksperymentalnych,
- g) Udział w opracowaniu publikacji,
- h) Współredagowanie odpowiedzi na recenzje oraz końcowej wersji manuskryptu.

Bydgoszcz, 10.12.2024
miejsowość, data


.....
Podpis Autora rozprawy doktorskiej


.....
Podpis promotora

13.3 OŚWIADCZENIA WSPÓLAUTORÓW ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Oświadczenie Współautora

Dr hab. inż. Jolanta Tomaszewska prof. PBS
(tytuł zawodowy, imiona i nazwisko współautora)

Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich
(miejsce pracy/afiliacja)

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, iż mój wkład autorski w niżej wymienionych artykułach naukowych był następujący*:

1. **Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska, Tomasz Bajda, Jacek Długosz, *Effect of calcinated halloysite on structure and properties of rigid poly (vinyl chloride) composites*, Chemical and Process Engineering (2022): 383-404, DOI: 10.24425/cpe.2022.142281, pkt. MNiSW 100, Impact Factor 0,6.**
 - a) Opracowanie koncepcji pracy i zakresu prac badawczych przy współudziale Doktorantki,
 - b) Nadzór merytoryczny nad realizacją badań,
 - c) Udział w analizie i interpretacji wyników,
 - d) Udział w opracowaniu manuskryptu – weryfikacja merytoryczna i edytorska,
 - e) Współudział w opracowaniu odpowiedzi na recenzje.

2. **Jolanta Tomaszewska, Martina Wieczorek, Katarzyna Skórczewska, Izabela Kłapiszewska, Krzysztof Lewandowski, Łukasz Kłapiszewski, *Preparation, Characterization and Tailoring Properties of Poly(Vinyl Chloride) Composites with the Addition of Functional Halloysite–Lignin Hybrid Materials*, Materials 15, 22 (2022): 8102, DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15228102>, pkt. MNiSW 140, Impact Factor 3,4.**
 - a) Współudział w opracowaniu koncepcji pracy i planowaniu zakresu badań,
 - b) Udział w planowaniu metodologii prac badawczych,
 - c) Koordynowanie badań przetwórczych, termicznych i mechanicznych kompozytów,
 - d) Weryfikacja wyników badań,
 - e) Wsparcie merytoryczne w trakcie prowadzenia badań i analizy wyników,
 - f) Współudział w opracowaniu manuskryptu,
 - g) Współredagowanie odpowiedzi na recenzje oraz końcowej wersji manuskryptu.

3. **Martina Wieczorek, Tetiana Tatarchuk, Katarzyna Skórczewska, Joanna Szulc, Jolanta Tomaszewska, *The Effect of Silanized Halloysite Nanotubes on the Structure of Polyethylene – Based Composite*, Materials, 17, 13, (2024), DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17133260>, pkt. MNiSW 140, Impact Factor 3,4.**
 - a) Opracowanie koncepcji pracy oraz zakresu badań przy współudziale Doktorantki,
 - b) Nadzór merytoryczny nad realizacją badań,
 - c) Udział w analizie i interpretacji wyników,
 - d) Udział w opracowaniu manuskryptu – weryfikacja merytoryczna i edytorska,

* W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich wymagane są oświadczenia kandydata do stopnia doktora oraz współautorów, wskazujące na ich merytoryczny wkład w powstanie każdej pracy (np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań – np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie ankiet itp., wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu i inne). Określenie wkładu danego autora, w tym kandydata do stopnia doktora, powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

- e) Współudział w opracowaniu odpowiedzi na recenzje.
4. **Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska**, *Poly(vinyl chloride) Composites Reinforced with Wood Flour and Calcinated Halloysite*, Wood Material Science and Engineering, 2024, 1-16, DOI: <https://doi.org/10.1080/17480272.2024.2380862>, pkt. MNiSW 100, Impact Factor 2,3.
- a) Opracowanie koncepcji pracy oraz zakresu badań przy współudziale Doktorantki,
 - b) Nadzór merytoryczny nad realizacją badań,
 - c) Udział w analizie i interpretacji wyników,
 - d) Udział w opracowaniu manuskryptu – weryfikacja merytoryczna i edytorska,
 - e) Współredagowanie odpowiedzi na recenzje oraz końcowej wersji manuskryptu.
5. **Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska, Izabela Kłapiszewska**, *Influence of Halloysite Nanotubes on Processing, Structural and Thermal Properties of PVC/HDPE Composites with Wood Flour*, Wood Material Science and Engineering, (2024), 1-8, DOI: <https://doi.org/10.1080/17480272.2024.2423372>, pkt. MNiSW 100, Impact Factor 2,3.
- a) Opracowanie koncepcji pracy oraz zakresu badań przy współudziale Doktorantki,
 - b) Nadzór merytoryczny nad realizacją badań,
 - c) Udział w analizie i interpretacji wyników,
 - d) Udział w opracowaniu manuskryptu – weryfikacja merytoryczna i edytorska,
 - e) Współudział w opracowaniu odpowiedzi na recenzje.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez mgr inż. Martinę Wieczorek jako część rozprawy doktorskiej opartej na zbiorze opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych.

Bydgoszcz, 12.12.2024
miejsowość, data


.....
podpis Współautora

Oświadczenie Współautora

Prof. dr hab. inż. Tomasz Bajda
(tytuł zawodowy, imiona i nazwisko współautora)

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
(miejsce pracy/afiliacja)

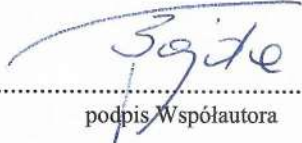
OŚWIADCZENIE

Oświadczam, iż mój wkład autorski w niżej wymienionym artykule naukowym był następujący*:

1. Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska, **Tomasz Bajda**, Jacek Długosz, *Effect of calcinated halloysite on structure and properties of rigid poly (vinyl chloride) composites*, Chemical and Process Engineering 43, 3, (2022), 383-404, DOI: 10.24425/cpe.2022.142281, pkt. MNiSW 100, Impact Factor 0,6.
 - a) Przeprowadzenie badań morfologii i struktury haloizytu,
 - b) Wsparcie merytoryczne na etapie analizy wyników badań napelnacza,
 - c) Współdział w opracowaniu manuskryptu i odpowiedzi na recenzje w części dotyczącej charakterystyki napelnacza.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez mgr inż. Martynę Wieczorek jako część rozprawy doktorskiej opartej na zbiorze opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych.

Bydgoszcz, 05.12.2024
miejscowość, data


.....
podpis Współautora

* W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich wymagane są oświadczenia kandydata do stopnia doktora oraz współautorów, wskazujące na ich merytoryczny wkład w powstanie każdej pracy (np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań – np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie ankiet itp., wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu i inne). Określenie wkładu danego autora, w tym kandydata do stopnia doktora, powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

Oświadczenie Współautora

Dr inż. Krzysztof Lewandowski
(tytuł zawodowy, imiona i nazwisko współautora)

Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich
(miejsce pracy/afiliacja)

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, iż mój wkład autorski w niżej wymienionym artykule naukowych był następujący*:

1. Jolanta Tomaszewska, Martina Wieczorek, Katarzyna Skórczewska, Izabela Kłapiszewska, **Krzysztof Lewandowski**, Łukasz Kłapiszewski, *Preparation, Characterization and Tailoring Properties of Poly(Vinyl Chloride) Composites with the Addition of Functional Halloysite-Lignin Hybrid Materials*, *Materials* 15, 22 (2022): 8102, DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15228102>, pkt. MNiSW 140, Impact Factor 3,4.
 - a) Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych kompozytów,
 - b) Konsultacje podczas realizacji badań mechanicznych kompozytów,
 - c) Współudział w opracowaniu manuskryptu w części dotyczącej analizy dynamicznych właściwości mechanicznych kompozytów,
 - d) Graficzne opracowanie wyników badań przetwórczych, mechanicznych i termicznych,
 - e) Współudział w dyskusji odpowiedzi na recenzje.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez mgr inż. Martinę Wieczorek jako część rozprawy doktorskiej opartej na zbiorze opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych.

Bydgoszcz, 04.12.2024
miejscowość, data



podpis Współautora

* W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich wymagane są oświadczenia kandydata do stopnia doktora oraz współautorów, wskazujące na ich merytoryczny wkład w powstanie każdej pracy (np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań – np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie ankiet itp., wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu i inne). Określenie wkładu danego autora, w tym kandydata do stopnia doktora, powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

Oświadczenie Współautora

Mgr inż. Izabela Klapiszewska
(tytuł zawodowy, imiona i nazwisko współautora)

Politechnika Poznańska
(miejsce pracy/afiliacja)

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, iż mój wkład autorski w niżej wymienionych artykułach naukowych był następujący*:

1. Jolanta Tomaszewska, Martina Wieczorek, Katarzyna Skórczewska, **Izabela Klapiszewska**, Krzysztof Lewandowski, Łukasz Klapiszewski, *Preparation, Characterization and Tailoring Properties of Poly(Vinyl Chloride) Composites with the Addition of Functional Halloysite-Lignin Hybrid Materials*, *Materials* 15, 22, (2022), 8102, DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15228102> pkt. MNiSW 140, Impact Factor 3,4.
Wykonane zadania w ramach artykułu:
 - a) Przeprowadzenie badań struktury napelnaczy i kompozytów metodą skaningowej mikroskopii elektronowej,
 - b) Współudział w opracowaniu manuskryptu.
2. Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska, **Izabela Klapiszewska**, *Influence of Halloysite Nanotubes on Processing, Structural and Thermal Properties of PVC/HDPE Composites with Wood Flour*, *Wood Material Science and Engineering*, (2024), 1-8, DOI: <https://doi.org/10.1080/17480272.2024.2423372>, pkt. MNiSW 100, Impact Factor 2,3.
Wykonane zadania w ramach artykułu:
 - a) Przeprowadzenie badań struktury kompozytów metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM),
 - b) Współudział w opracowaniu manuskryptu i odpowiedzi na recenzje.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez mgr inż. Martinę Wieczorek jako część rozprawy doktorskiej opartej na zbiorze opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych.

Bydgoszcz, 02.12.2024
miejsce, data


podpis Współautora

* W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich wymagane są oświadczenia kandydata do stopnia doktora oraz współautorów, wskazujące na ich merytoryczny wkład w powstanie każdej pracy (np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań – np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie ankiet itp., wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu i inne). Określenie wkładu danego autora, w tym kandydata do stopnia doktora, powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

Oświadczenie Współautora

Prof. dr hab. inż. Jacek Długosz
(tytuł zawodowy, imiona i nazwisko współautora)

Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich
(miejsce pracy/afiliacja)

OŚWIADCZENIE


Oświadczam, iż mój wkład autorski w niżej wymienionym artykule naukowym był następujący*:

1. Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska, Tomasz Bajda, **Jacek Długosz**, *Effect of calcinated halloysite on structure and properties of rigid poly (vinyl chloride) composites*, Chemical and Process Engineering 43, 3, (2022), 383-404, DOI: 10.24425/cpe.2022.142281, pkt. MNiSW 100, Impact Factor 0,6.

- a) Wsparcie merytoryczne na etapie przygotowywania manuskryptu w części dotyczącej charakterystyki napelnacza.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez mgr inż. Martynę Wieczorek jako część rozprawy doktorskiej opartej na zbiorze opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych.

Bydgoszcz, 05.12.2024
miejscowość, data


.....
podpis Współautora

* W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich wymagane są oświadczenia kandydata do stopnia doktora oraz współautorów, wskazujące na ich merytoryczny wkład w powstanie każdej pracy (np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań – np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie ankiet itp., wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu i inne). Określenie wkładu danego autora, w tym kandydata do stopnia doktora, powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

Oświadczenie Współautora

Dr inż. Joanna Szulc
(tytuł zawodowy, imiona i nazwisko współautora)

Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich
(miejsce pracy/afiliacja)

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, iż mój wkład autorski w niżej wymienionych artykułach naukowych był następujący*:

1. Martina Wieczorek, Tetiana Tatarчук, Katarzyna Skórczewska, **Joanna Szulc**, Jolanta Tomaszewska, *The Effect of Silanized Halloysite Nanotubes on the Structure of Polyethylene – Based Composite*, Materials 17, 13, (2024), 3260, DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17133260>, pkt. MNiSW 140, Impact Factor 3,4.

- a) Współudział w wykonywaniu badań kolorymetrycznych,
- b) Współudział w analizie i interpretacji wyników badań kolorymetrycznych,
- c) Współudział w odpowiedzi na recenzje i opracowaniu manuskryptu.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez mgr inż. Martinę Wieczorek jako część rozprawy doktorskiej opartej na zbiorze opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych.

Bydgoszcz, 05.12.2024
miejsce, data


.....
podpis Współautora

* W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich wymagane są oświadczenia kandydata do stopnia doktora oraz współautorów, wskazujące na ich merytoryczny wkład w powstanie każdej pracy (np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań – np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie ankiet itp., wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu i inne). Określenie wkładu danego autora, w tym kandydata do stopnia doktora, powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy

Oświadczenie Współautora

Dr inż. Katarzyna Skórczewska
(tytuł zawodowy, imiona i nazwisko współautora)

Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich
(miejsce pracy/afiliacja)

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, iż mój wkład autorski w niżej wymienionych artykułach naukowych był następujący*:

1. Jolanta Tomaszewska, Martina Wieczorek, **Katarzyna Skórczewska**, Izabela Kłapiszewska, Krzysztof Lewandowski, Łukasz Kłapiszewski, *Preparation, Characterization and Tailoring Properties of Poly(Vinyl Chloride) Composites with the Addition of Functional Halloysite-Lignin Hybrid Materials*, *Materials* 15, 22, (2022), 8102, DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15228102> pkt. MNiSW 140, Impact Factor 3,4.
 - a) Przeprowadzenie analizy termograwimetrycznej kompozytów,
 - b) Wsparcie merytoryczne na etapie analizy wyników w zakresie badań termicznych kompozytów,
 - c) Współudział w opracowaniu manuskryptu w zakresie badań termicznych kompozytów,
 - d) Współudział w opracowaniu odpowiedzi na recenzje.
2. Martina Wieczorek, Tetiana Tatarчук, **Katarzyna Skórczewska**, Joanna Szulc, Jolanta Tomaszewska, *The Effect of Silanized Halloysite Nanotubes on the Structure of Polyethylene – Based Composite*, *Materials* 17, 13, (2024), 3260, DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17133260>, pkt. MNiSW 140, Impact Factor 3,4.
 - a) Wykonanie analizy termicznej kompozytów metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej,
 - b) Wsparcie merytoryczne w trakcie prowadzenia badań eksperymentalnych i na etapie analizy wyników badań termicznych kompozytów,
 - c) Współudział w opracowaniu manuskryptu w zakresie badań termicznych kompozytów,
 - d) Współudział w odpowiedzi na recenzje.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez mgr inż. Martinę Wieczorek jako część rozprawy doktorskiej opartej na zbiorze opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych.

Bydgoszcz, 04.12.2024
miejsce, data


.....
podpis Współautora

* W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich wymagane są oświadczenia kandydata do stopnia doktora oraz współautorów, wskazujące na ich merytoryczny wkład w powstanie każdej pracy (np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań – np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie ankiet itp.), wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu i inne). Określenie wkładu danego autora, w tym kandydata do stopnia doktora, powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

Oświadczenie Współautora

Dr hab. inż. Łukasz Kłapiszewski, prof. PP
(tytuł zawodowy, imiona i nazwisko współautora)

Politechnika Poznańska
(miejsce pracy/afiliacja)

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, iż mój wkład autorski w niżej wymienionym artykule naukowym był następujący*:

1. Jolanta Tomaszewska, Martina Wieczorek, Katarzyna Skórczewska, Izabela Kłapiszewska, Krzysztof Lewandowski, **Łukasz Kłapiszewski**, *Preparation, Characterization and Tailoring Properties of Poly(Vinyl Chloride) Composites with the Addition of Functional Halloysite-Lignin Hybrid Materials*, *Materials* 15, 22, (2022), 8102, DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15228102>, pkt. MNiSW 140, Impact Factor 3,4.
 - a) Współudział w opracowaniu koncepcji pracy i planowaniu zakresu badań,
 - b) Udział w planowaniu metodologii prac badawczych,
 - c) Opracowanie napełniaczy wraz z ich pełną charakterystyką,
 - d) Analiza i weryfikacja wyników badań,
 - e) Przygotowanie odpowiedniej formy prezentacji danych badawczych,
 - f) Wsparcie merytoryczne w trakcie prowadzenia badań, analizy i interpretacji wyników,
 - g) Współudział w opracowaniu manuskryptu,
 - h) Współredagowanie odpowiedzi na recenzje oraz końcowej wersji manuskryptu.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez mgr inż. Martinę Wieczorek jako część rozprawy doktorskiej opartej na zbiorze opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych.

Bydgoszcz, 02.12.2024
miejsce, data


.....
podpis Współautora

* W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich wymagane są oświadczenia kandydata do stopnia doktora oraz współautorów, wskazujące na ich merytoryczny wkład w powstanie każdej pracy (np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań – np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie ankiet itp., wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu i inne). Określenie wkładu danego autora, w tym kandydata do stopnia doktora, powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy



RPW/4149/2024 P
Data: 2024-12-13

Załącznik nr 3 do
Instrukcji drukowania, gromadzenia, rejestrowania
i udostępniania rozpraw doktorskich przez rady naukowe
dyscyplin (dyscyplin artystycznych) prowadzących
postępowanie w sprawie nadania stopnia naukowego doktora

Co-author's Declaration

Associate Professor, Dr. Tetiana Tatarchuk
(Professional title, name(s) and surname of the Co-author)

Faculty of Chemistry, Jagiellonian University
(Workplace/affiliation)

DECLARATION

I declare that my author's contribution to the journal article mentioned below was as follows*:

1. Martina Wieczorek, **Tetiana Tatarchuk**, Katarzyna Skórczewska, Joanna Szulc, Jolanta Tomaszewska, *The Effect of Silanized Halloysite Nanotubes on the Structure of Polyethylene – Based Composite*, Materials 17, 13, (2024), 3260, DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17133260>, pkt. MNiSW 140, Impact Factor 3,4.
 - a) Performing chemical modification by salinization of halloysite nanotubes,
 - b) Conducting studies by X-ray diffraction analysis (XRD), Fourier–Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and determination of BET surface area with a complete characterization of fillers,
 - c) Contribution to the preparation of the manuscript,
 - d) Contribution to the response to reviews.

At the same time, I hereby agree to the submission of the above-mentioned paper by MSc Martina Wieczorek as part of the doctoral dissertation based on a collection of published and thematically related scientific papers.

Kraków, 10.12.2024
Place, date

 Tetiana Tatarchuk
Co-author's signature

* In the case of two- or multi-author papers, declarations of a candidate for the doctoral degree and co-authors are required, indicating their substantive contribution to the creation of each paper (e.g. the creator of the research hypothesis, the originator of the research, performance of specific research – e.g. carrying out particular experiments, developing and collecting questionnaires, etc., analysis of the results, preparation of the article manuscript and others). Identification of the contribution of a given author, including a candidate for the doctoral degree, should be precise enough to allow for an accurate assessment of his/her participation and role in the creation of each paper.