PRASA FACHOWA *70 lat*
SIGMA-NOT
www.sigma-not.pl

przemysł chemiczny

8

sierpień
2019

ROK ZAŁOŻENIA
1917

PRCHAB 98(8) 1173-1344 (2019) PL ISSN 0033-2496, e-ISSN 2449-9951 cena brutto 53,00 zł (w tym 5% VAT)

Studies of extrusion of polyethylene with addition of halloysite nanotubes.

Part 3. Structural properties

Studium wytłaczania polietylenu z dodatkiem nanorurek haloizytowych.

Cz. III. Właściwości strukturalne**

DOI: 10.15199/62.2019.8.23

Low d. polyethylene prep. by K. Głogowska and Ł. Majewski (2019)¹⁾ was studied for dispersion of nanotubes in polyethylene matrix by using a scanning electron microscope. Redn. of the rotational speed of the screw in composites with a constant content of nanotubes resulted in an increase of the no. of small sized agglomerates. Increasing the content of nanotubes in composites resulted in an increase of the no. of agglomerates and their size. The melting, glass transition and crystn temps. were detd. by differential scanning calorimetry. Melting points and glass transition temps. of composites were slightly lower than the corresponding values of polyethylene, while an inverse relationship was obsd. for the crystn. point value.

Intensywny rozwój nauk z obszaru inżynierii materiałowej sprawił, że modyfikując właściwości materiałów kompozytowych coraz częściej konieczne jest sterowanie strukturą materiału na poziomie skali nano aby uzyskać pożądane właściwości użytkowe. Zmiany właściwości nanokompozytów polimerowych są ściśle związane z jakością rozprzodzenia fazy wzmacniającej w osnowie polimerowej. Badano mikrostruktury kompozytów polimerowych na osnowie polietylenu małej gęstości z dodatkiem nanorurek haloizytowych (HNT)

wytworzonych w procesie wytłaczania jednosiłkowego przy różnych prędkościach obrotowych ślimaka. Na podstawie otrzymanych fotografii mikroskopowych ze skaningowego mikroskopu elektronowego dokonano analizy struktury badanych kompozytów oraz oceny jakości zdyspersgowania HNT w osnowie z polietylenu. Przeprowadzono badania z wykorzystaniem skaningowego kalorymetru różnicowego, na podstawie których określono wpływ zawartości HNT na temperaturę zeszklenia, temperaturę topnienia, temperaturę krystalizacji oraz stopień krystaliczności polietylenu małej gęstości.

Nanotechnologia to gwałtownie rozwijająca się dziedzina wiedzy o charakterze interdyscyplinarnym, obejmująca wiele obszarów badawczych, takich jak fizyka, chemia, biologia, mechanika a nawet medycyna. Interdyscyplinarność nanotechnologii sprawia, że trudno jest określić jednoznacznie jej zakres tematyczny oraz obszary badawcze, ponieważ praktycznie w każdej dziedzinie technicznej podejmowane są zagadnienia związane bezpośrednio ze skalą nano, również w przetwórstwie tworzyw polimerowych. Najczęściej wykorzystywane dodatki w skali nano w przetwórstwie tworzyw polimerowych to nanonapełniacze z grupy glinokrzemianów: montmorylonit oraz haloizyt. Ostatnio dużą uwagę skupiają także minerały ilaste z grupy kaolinitu ze względu na

** Cz. II.²⁾

Mgr inż. Łukasz MAJEWSKI – notkę biograficzną i fotografię Autora drukujemy w bieżącym zeszycie str. 1313.

* Autor do korespondencji:

Autor do korespondencji: Katedra Technologii i Przetwórstwa Tworzyw Polimerowych, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 36, 20-611 Lublin, tel.: (81) 538-42-25, fax: (81) 538-42-08, e-mail: l.majewski@pollub.pl

Prof. dr hab. inż. JANUSZ W. SIKORA – notkę biograficzną i fotografię Autora drukujemy w bieżącym zeszycie str. 1316.

Mgr inż. Karolina GŁOGOWSKA – notkę biograficzną i fotografię Autorki drukujemy w bieżącym zeszycie str. 1313.

największe rozpowszechnienie w przyrodzie, gdyż stanowią główny składnik skorupy ziemskiej³⁾. Materiały takie mogą być z powodzeniem stosowane do produkcji organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych, wykorzystywanych w różnych gałęziach przemysłu i ochronie środowiska⁴⁻⁶⁾. Nanonapełniacze mogą występować w różnej formie, np. płytek, ziaren, igieł, włókien lub nanorurek. Syntetyzowanych jest wiele rodzajów nanorurek, ale do najważniejszych należą nanorurki węglowe, metaliczne oraz nieorganiczne^{7, 8)}. Do grupy nieorganicznych należą m.in. nanorurki haloizytowe. Haloizyt jest uwodnionym glinokrzemianem o wzorze chemicznym $Al_2[Si_2O_5](OH)_4 \cdot 5H_2O$. Dzięki specyficznej budowie haloizyt wykazuje cechy napełniaczy zarówno warstwowych, jak i rurkowych. Morfologia ziarna haloizytu zależy od jego pochodzenia, z którym związany jest sposób oraz warunki krystalizacji w środowisku geologicznym. Mineral ten jest zbudowany z warstw krzemowych tetraedrów i glinowych oktaedrów, tworzących porowatą przestrzenną strukturę. Pojedyncze płytki są od siebie oddzielone wolną przestrzenią, w której mogą się znajdować zaabsorbowane jony oraz cząsteczki (w tym także woda) luźno związane z powierzchnią płytki, głównie za pomocą wiązań wodorowych. Może zawierać domieszki chromu, żelaza, magnezu, niklu, miedzi. Występuje w postaci białego, żółtego, zielonego albo czerwonego proszku. Cechuje się dużą porowatością i powierzchnią właściwą, wysoką jonowymiennością, łatwością przeróbki chemicznej i mechanicznej oraz śladową ilością zanieczyszczeń. Mała zawartość grup -OH na powierzchni powoduje, że haloizytowe nanorurki dyspergują w polimerach lepiej niż większość silnie hydrofilowych glinokrzemianów, a wytworzone nanokompozyty charakteryzują się wieloma specyficznymi właściwościami. Około 30% struktury tego mineralu to sztywne, proste nanorurki, nazywane nanorurkami haloizytowymi, o średnicy 10–150 nm i długości ok. 2 µm; może on więc stanowić tańszą i bardziej ekologiczną alternatywę dla ciągle drogich nanorurek węglowych^{4, 7-10)}.

Celem pracy była analiza stopnia zdyspergowania nanorurek haloizytowych (HNT) w osnowie z polietylenu małej gęstości oraz określenie wpływu zawartości tych nanorurek na temperatury charakterystyczne przemian fazowych oraz stopień krystaliczności.

Część doświadczalna

Materiały

Do badań wykorzystano polietylen małej gęstości o nazwie handlowej Malen E i symbolu FGAN 18-D003 (Basell Orlen Polyolefins). Jako napełniacz zastosowano nanorurki haloizytowe (Sigma-Aldrich) o średnicy 30–70 nm i długości 1–3 µm. W celu uzyskania odpowied-

niej adhezji na granicy międzyfazowej zastosowano kompatybilizator w postaci polietylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym (PE-graft-MA) firmy Sigma-Aldrich.

Stanowisko badawcze

Wytworzenie próbek pomiarowych przeprowadzono z użyciem jednoślismakowej wylączarki W-25 z układem uplastyczniającym wyposażonym w ślimak specjalny^{11, 12)} ($D = 25$ mm, $L/D = 25$) oraz głowicę z dyszą o przekroju prostokątnym ($25,26 \times 1,05$ mm) do wytłaczania taśmy. Zastosowano dwie prędkości obrotowe ślimaka, 50 rpm oraz 150 rpm.

Szczegółowy opis stanowiska, zastosowanych materiałów oraz parametry przetwórstwa przedstawiono w pracy¹⁾.

Aparatura

Do obserwacji struktury kompozytów polietylenowych z HNT wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy firmy FEI model Nova NanoSEM 450, czyli wysoko rozdzielczy mikroskop SEM pracujący w wysokiej i niskiej próżni, przeznaczony do badania struktury, składu fazowego i chemicznego w szerokim zakresie powiększeń.

Badania właściwości termicznych przeprowadzono za pomocą skaningowego kalorymetru różnicowego DSC 204 F1 Phoenix firmy Netzsch, który kreśli krzywe DSC w zakresie temp. od -180 do 700°C z wydajnością grzania i chłodzenia 0,1–200 K/min.

Fig. 1. Microscopic image of unmodified polyethylene (LVD detector), rotational speed of the screw 50 rpm

Rys. 1. Obraz mikroskopowy powierzchni wytłoczyny z niemodyfikowanego polietylenu (detektor LVD), prędkość obrotowa ślimaka 50 rpm

Fig. 2. Microscopic images of polyethylene with HNTs content of 2%; A – 50 rpm (GAD detector), B – 150 rpm (LVD detector)

Rys. 2. Obrazy mikroskopowe powierzchni wytłoczyny z polietylenu zawierającego 2% HNT; A – 50 rpm (detektor GAD), B – 150 rpm (detektor LVD)

Metodyka badań

Z taśm kompozytowych przygotowano próbki do obserwacji mikroskopowej poprzez wykonanie przełomu prostopadle do kierunku wytłaczania. W celu uzyskania gładkiego przełomu taśmy, przed przełamaniem były ochładzane w ciekłym azocie przez 1 min. Do obserwacji wykorzystano detektor elektronów wstecznie rozproszonych do pracy w niskiej próżni (GAD), który ujawniał obszary różniące się składem chemicznym, oraz detektor elektronów wtórnych do pracy w niskiej próżni, działający na zasadzie bezpośredniej detekcji elektronów (LVD), który uwidaczniał topografię powierzchni.

Pomiary temperatury topnienia oraz temperatury krystalizacji zostały przeprowadzone w cyklu: nagrzewanie (I) w zakresie -100 – 150°C , chłodzenie w zakresie 150 do -100°C , nagrzewanie (II) do 150°C . Wyznaczanie temperatury zeszklenia odbyło się w dodatkowym cyklu nagrzewania w zakresie temp. -150 – 170°C . Na podstawie wykresu wyznaczono również ciepło topnienia fazy krystalicznej, niezbędne do obliczenia stopnia krystaliczności.

Wyniki badań i ich omówienie

Obserwacje mikroskopowe niemodyfikowanego polietylenu wykazały jednorodną powierzchnię bez żadnych wtrąceń ani porów. Nie stwierdzono istotnych różnic w strukturze próbek wytłoczonych przy różnych prędkościach obrotowych ślimaka wytłaczarki, nawet przy dużych powiększeniach. Przykładowy obraz nienapełnionego

polietylenu wytłoczonego przy prędkości obrotowej ślimaka 50 rpm przedstawiono na rys. 1.

Na rys. 2 widoczne były powierzchnie badanych kompozytów zawierających 2% HNT. Można na nich zaobserwować aglomeraty

Fig. 3. Microscopic image of polyethylene with HNTs content of 6% (LVD detector), rotational speed of the screw 50 rpm

Rys. 3. Obraz mikroskopowy powierzchni wytłoczyny z polietylenu zawierającego 6% HNT (detektor LVD), prędkość obrotowa ślimaka 50 rpm

Fig. 4. Microscopic images of selected surface part of polyethylene with HNTs content of 6% (LVD detector), rotational speed of the screw 150 rpm; A – magnitude 1000×, B – 5000×, C – 25000×, D – 100000×

Rys. 4. Obrazy mikroskopowe wybranego fragmentu powierzchni wytłoczyny z polietylenu zawierającego 6% HNT (detektor LVD), prędkość obrotowa ślimaka 150 rpm; A – powiększenie 1000×, B – 5000×, C – 25000×, D – 100000×

Table. Temperatures values of phase transitions (melting T_p , crystallization T_k and glass transition T_g) and degree of crystallinity X_c of tested composites

Tabela. Wartości temperatur przemian fazowych (topnienia T_p , krystalizacji T_k , zeszklenia T_g) oraz stopień krystaliczności X_c badanych kompozytów

Zawartość HNT, %	T_p , °C	T_k , °C	T_g , °C	X_c , %
	50 rpm			
0	116,5	92,5	-114,8	53,14
2	115,4	94,6	-113,5	57,62
4	116,2	95,0	-114,7	55,28
6	117,1	94,0	-113,4	57,10
	150 rpm			
0	117,3	93,7	-115,9	61,83
2	115,5	94,5	-113,4	57,48
4	118,1	92,6	-115,4	54,86
6	115,0	94,2	-113,9	57,38

znaczących rozmiarów w porównaniu z wymiarami samych nanorurek. Średnice aglomeratów wahały się od kilku do kilkunastu μm . Analiza porównawcza powierzchni wykazała, że przy prędkości obrotowej ślimaka 50 rpm ilość aglomeratów była większa, ale ich rozmiary były mniejsze w odniesieniu do próbek wyłoczonych przy prędkości obrotowej ślimaka równej 150 rpm.

Wraz ze zwiększaniem zawartości HNT obserwowano zwiększanie zarówno liczby aglomeratów, jak również ich rozmiarów dla obu prędkości obrotowych ślimaka. Największe zaobserwowane skupisko HNT miało przekątną ok. 30 μm . Z przeglądu literatury wynika, że tworzenie aglomeratów przez HNT jest częstym zjawiskiem. Autorzy pracy^[13] badali rozkład HNT w osnowie polilaktydu. Na obrazach mikroskopowych uzyskali widoczne aglomeraty o rozmiarach 20–30 μm i definiowali zdyspersgowanie napelnacza jako dobre. W pracach^[14, 15], w których badano nanokompozyty epoksydowe z dodatkiem HNT, również stwierdzono obecność małych skupisk oraz aglomeratów HNT o znaczących rozmiarach. Na rys. 3 i 4A można było zaobserwować luki ujawnione dzięki zastosowaniu detektora LVD i wyraźnym odwzorowaniu topografii powierzchni, które powstały prawdopodobnie podczas wykonywania przełomu poprzez oderwanie całego aglomeratu nanorurek. Mogło to świadczyć o słabej adhezji na granicy między osnową a skupiskiem nanorurek, pomimo zastosowania kompatybilizatora.

Na rys. 4A–4D znajduje się szereg coraz większych powiększeń wybranego obszaru powierzchni kompozytu wytworzonego przy prędkości obrotowej ślimaka 150 rpm, który prowadził do ujawnienia HNT. Na podstawie tych obrazów można było stwierdzić znikomą obecność tworzywa wewnątrz aglomeratu nanorurek. Niewielkie ilości materiału osnowy widoczne pomiędzy cząstkami napelnacza mogły być efektem zastosowania bezwodnika maleinowego szczepionego na polietylenie, który z uwagi na swoje hydrofilowe właściwości wykazywał się lepszą adhezją do napelnacza mineralnego niż niemodyfikowany polietylen. Występowanie skupisk napelnacza niewymieszanego z materiałem osnowy jest zjawiskiem niekorzystnym i może negatywnie wpływać na właściwości mechaniczne kompozytu.

Wyniki pomiarów temperatury topnienia T_p , temperatury krystalizacji T_k , temperatury zeszklenia T_g oraz stopnia krystaliczności X_c przedstawiono w tabeli. Wyniki badań wykazały, że T_i oraz T_g próbek kompozytowych były nieznacznie niższe niż odpowiadające im temperatury uzyskane dla niemodyfikowanego polietylenu małej gęstości. Odwrotną zależność zaobserwowano, analizując wyniki T_k dla próbek kompozytowych. T_k była wyższa niż w przypadku niemodyfikowanego LDPE, co oznacza, że obecność HNT wpływała na zmniejszenie rozmiarów kryształitów. Uzyskane wartości X_c nie wskazywały jednoznacznie kierunku zmian tego parametru wraz ze zmianą zawartości HNT. Wprowadzenie 2% HNT do osnowy z LDPE powodowało wzrost X_c a dalsze zwiększanie zawartości napelnacza powodowało spadek wartości X_c . Początkowy wzrost X_c spowodowany był mechanizmem zarodkowania kryształitów z udziałem nanorurek, a przy większych zawartościach mogło dochodzić do ograniczenia mobilności makromolekuł przez pojawiające się aglomeraty i spowolnienia wzrostu kryształitów.

Wnioski

Występowanie aglomeratów o wymiarach do 30 μm podczas wytwarzania nanokompozytów z wykorzystaniem nanorurek haloizytowych nie jest niczym niezwykłym. W pracach wielu badaczy można znaleźć wzmianki o występowaniu takich aglomeratów. Jednak obecność takich skupisk na pewno wywiera negatywny wpływ na właściwości użytkowe materiałów kompozytowych, zwłaszcza przy zaobserwowanej słabej adhezji pomiędzy skupiskami napelnacza, a materiałem osnowy. Obecność HNT miała niewielki wpływ na wartości temperatur przemian fazowych LDPE, ale zauważalny wpływ na jego stopień krystaliczności. Stwierdzono również wpływ prędkości obrotowej ślimaka na analizowane parametry, co może mieć związek ze sposobem ułożenia makromolekuł w materiale osnowy i wpływać na przebieg procesu wzrostu kryształitów.

This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 734205 – H2020-MSCA-RISE-2016.

Otrzymano: 17-06-2019

LITERATURA

- [1] K. Głogowska, Ł. Majewski, *Przem. Chem.* 2019, **98**, nr 8, 1313.
- [2] J.W. Sikora, Ł. Majewski, K. Głogowska, *Przem. Chem.* 2019, **98**, nr 8, 1316.
- [3] Ł. Majewski, J. W. Sikora, *Tech. Trans.* 2018, **8**, 59.
- [4] E. Wierzbicka, I. Legocka, E. Wardzińska-Jarmulska, B. Szczepaniak, M. Krzyżewski, *Polimery* 2016, **61**, nr 10, 670.
- [5] M. Liu, B. Guo, M. Du, *Nanotechnology* 2007, **45**, nr 18, 1.
- [6] V. Vahedi, P. Pasbakhsh, *Polymer Testing* 2014, **39**, nr 100, 101.
- [7] K. Kelar, J. Olejniczak, K. Mencil, *Polimery* 2013, **58**, nr 1, 18.
- [8] K. Kelar, K. Mencil, *Przetw. Tworzyw* 2014, nr 5, 405.
- [9] C. Li, J. Liu, X. Qu, Z. Yang, *Appl. Polymer Sci.* 2009, **112**, nr 5, 2647.
- [10] Y. Ye, H. Chen, J. Wu, L. Ye, *Polymer* 2007, **48**, 6426.
- [11] J.W. Sikora, *Polimery* 1998, **43**, nr 9, 548.
- [12] E. Sasimowski, J.W. Sikora, B. Królikowski, *Polimery* 2014, **59**, nr 6, 505.
- [13] Y. Chen, L. Geever, C. Higginbotham, J. Killion, S. Lyons, D. Devine, *Plastic Res. Online* 2016, DOI: 10.2417/spepro.006218.
- [14] M. Liu, Z. Jia, D. Jia, C. Zhou, *Progress Polymer Sci.* 2014, **39**, 1498.
- [15] S. Deng, J. Zhang, L. Ye, *Comp. Sci. Technol.* 2009, **69**, 2497.