

# Tworzywa Sztuczne Przemysłu

ISSN 2082-6877

DWUMIESIĘCZNIK

T W O R Z Y W A   P O L I M E R O W E   W   N A U C E   I   P R A K T Y C E



- **Gorące kanaty**
- **Doskonalenie procesu produkcji worków foliowych przy wykorzystaniu wybranych metod i narzędzi inżynierii jakości**
- **Przemysł 4.0 teraz jeszcze bardziej potrzebny**
- **Usprawnienie produkcji z wykorzystaniem metody SMED - studium przypadku**
- **Dodatek „Recykling i Regranulaty”**

# Elastomery estrowe na bazie ksylitolu modyfikowane nanometrycznym tlenkiem ceru

Marta Piątek-Hnat, Ewa Fodemska, Aleksandra Lidwin, Kajetan Grundmann, Wiktor Kokotowski, Aleksandra Ptak, Barbara Witkowska, Łucja Wronek, Oliwia Sienicka, Wiktoria Wójcik, Bartosz Kuźmiński

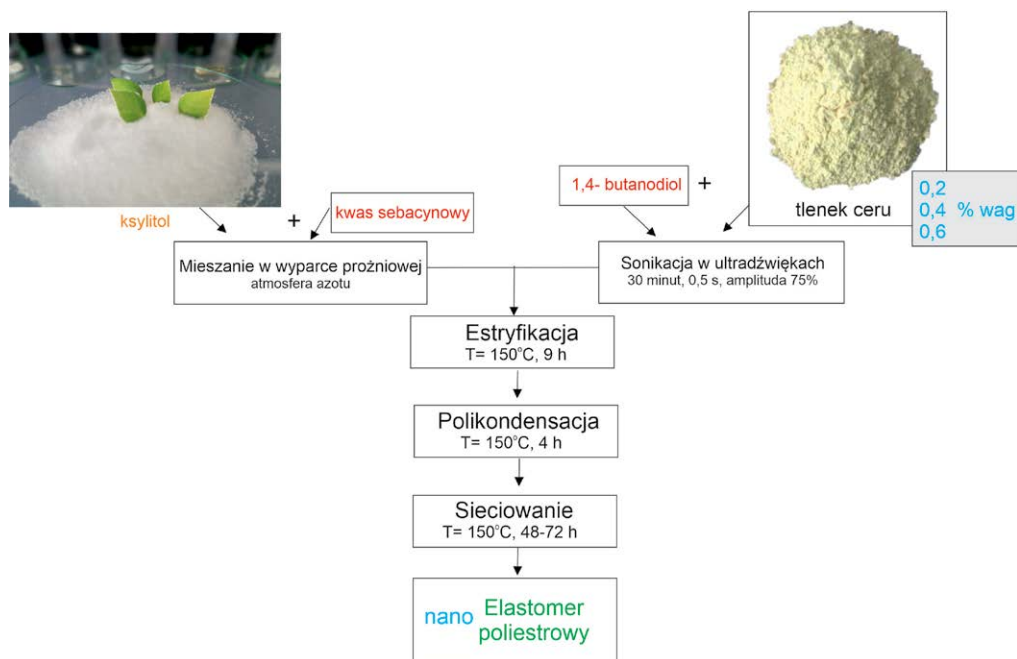
Celem pracy było otrzymanie i ocena właściwości fizykochemicznych elastomerów estrowych poli(sebacynianu ksylitolu-co-sebacynianu butylenu) PXBS wytworzonych metodą polikondensacji *in situ* zawierających 0,2; 0,4 i 0,6 % wag. nanometrycznego tlenku ceru (produkt komercyjny Evonik Degussa). Matryca polimerowa otrzymywana jest przy wykorzystaniu surowców pochodzenia petrochemicznego (kwas sebacynowy, 1,4-butanodiol), ale również pochodzącego ze źródeł naturalnych ksylitolu. Ksylitol należy do grupy alkoholi cukrowych i znajduje zastosowanie w przemyśle spożywczym oraz, jak wykazano w wielu pracach naukowych, stanowi on bardzo interesujący monomer w syntezie elastomerów estrowych. Poprzez dodatek nanonapełniacza można spodziewać się poprawy właściwości mechanicznych.

Elastomery estrowe stanowią bardzo interesujące materiały, które znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach naszego życia. Stanowią one też doskonałą bazę do modyfikacji ich właściwości zarówno na etapie ich otrzymywania, jak również poprzez obróbkę fizyczną już istniejących polimerów. Jednym ze sposobów modyfikacji jest zastosowanie nanonapełniaczy, które mogą spowodować wzrost właściwości mechanicznych i termicznych, a przez to mogą otworzyć nowe ścieżki ich zastosowań. Nanokompozyty polimerowe to materiały, które złożone są z minimum dwóch różniących się właściwościami składników, które tworzą materiał o lepszych właściwościach niż każdy surowiec z osobna. Według różnych definicji, wielkość nanokomponentu nie powinna przekraczać 100 nm, a już niewielki dodatek nanododatku może przyczynić się do znacznej poprawy wielu właściwości fizykomechanicznych oraz użytkowych nanokompozytów. Istnieje kilka sposobów otrzy-

mywania nanokompozytów. Wybór metody otrzymywania nanokompozytów zależy od rodzaju stosowanej matrycy polimerowej oraz ilości nanonapełniacza, jaki chcemy w nią wprowadzić. Czy zastosujemy metodę polimeryzacji *in situ* czy roztworową bądź bezpośredniego mieszania, zawsze musimy mieć na uwadze, że aby uzyskać interesujące nowe materiały należy bardzo dokładnie przemyśleć ilość zastosowanego nanododatku. Właściwy dobór zarówno składników, jak i technologii pozwoli otrzymywać nanokompozyty, które będą charakteryzowały się polepszonymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi w stosunku do materiału niemodyfikowanego [1–2].

## OTRZYMYWANIE ELASTOMERÓW

Proces technologiczny otrzymywania nanokompozytów poli(sebacynianu ksylitolu-co-sebacynianu butylenu) PXBS z nanometrycznym tlenkiem ceru przebiega w sposób analogiczny jak



Rys. 1.  
Schemat otrzymywania elastomerów estrowych modyfikowanych nanonapełniaczem  $\text{CeO}_2$



opisano w pracach [3-4]. Schemat otrzymywania materiałów zawierających 0,2; 0,4 i 0,6 %  $\text{CeO}_2$  został pokazany na rys 1. Celem porównania właściwości tych materiałów został wytworzony również materiał estrowy niezawierający nanonapełniacza.

### METODY BADAŃ

Budowę chemiczną określono metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fourier'a (FTIR) przy użyciu aparatu ALPHA BRUKER. Widma transmitancji oceniono w zakresie częstości liczby falowej 4000–500 $\text{cm}^{-1}$ .

Do oznaczania właściwości mechanicznych przy rozciąganiu wykorzystywano maszynę wytrzymałościową Intron 4206-006. Pomiar naprężenia i wydłużenia przy rozciąganiu prowadzono przy prędkości rozciągania próbki 200 mm/min wg normy PN-EN-ISO 527/1:1996.

Badanie kąta zwilżania powierzchni materiałów wykonano wodą dejonizowaną przy użyciu aparatu SEO CONTACT ANGLE ANALYZER firmy HAAS na modelu Phoenix Mini.

Twardość oznaczono metodą Shore'a typu A wg normy PN-80/C-04238.

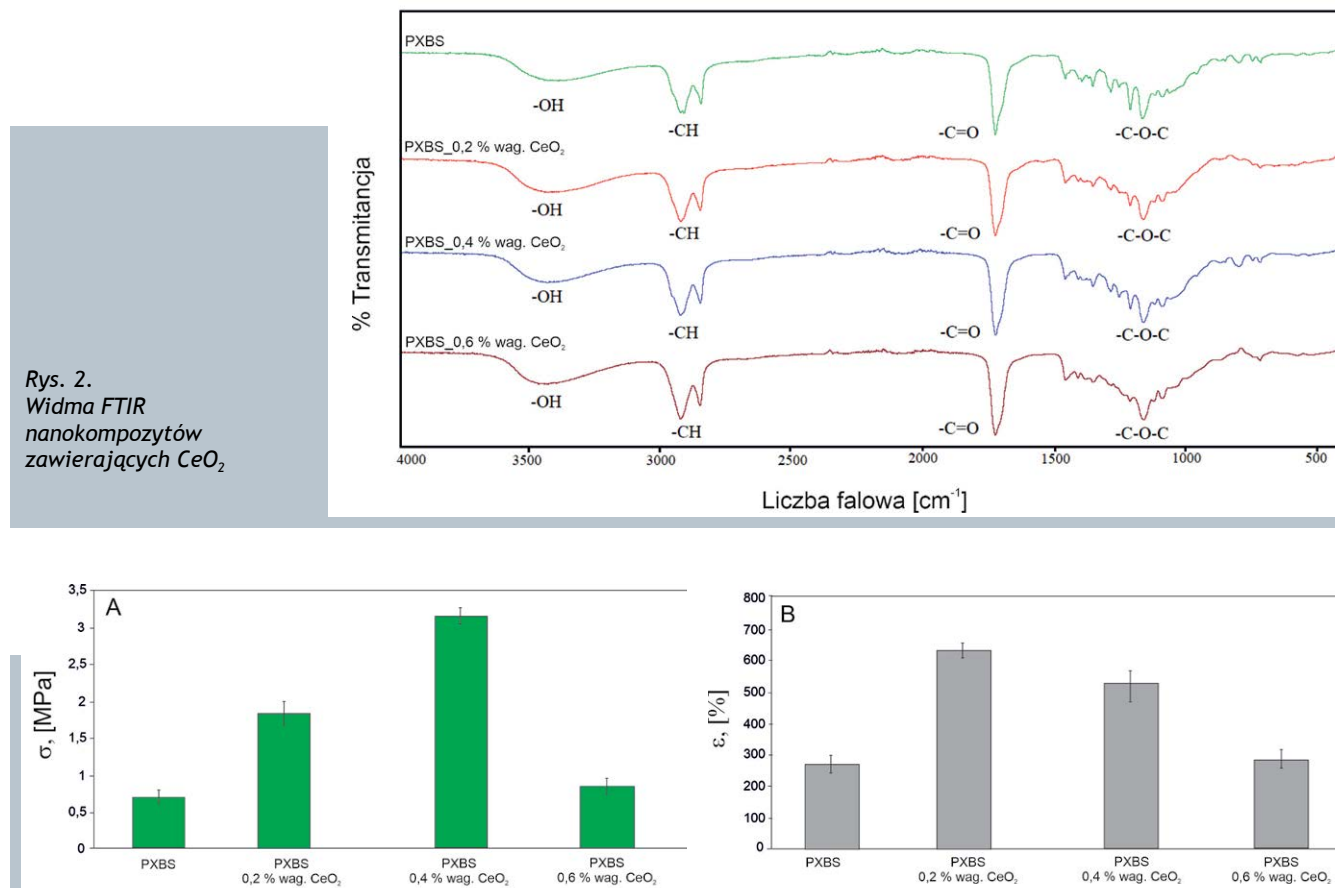
Na rys 2. zostały pokazane uzyskane widma spektroskopowe metodą FTIR z transformacją Fourier'a, dzięki którym można zidentyfikować grupy funkcyjne w badanych materiałach. Pozwoliło to na identyfikację grup funkcyjnych otrzymanych materiałów. Można zauważyć, że dodatek nanonapełniacza nie miał wpływu na budowę chemiczną, niezależnie od jego zastosowanej ilości. Świadczy to o tym, że tlenek ceru, nie reaguje chemicznie z osnową polimeru. W zakresie długości fali ok. 3450  $\text{cm}^{-1}$ , zaobserwowano piki wynikające z drgań rozciągających, międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, prawdopodobnie pochodzących od grup hydroksylowych alkoholu cukrowego. Przy liczbie

falowej wynoszącej ok. 2950-2800  $\text{cm}^{-1}$  możemy zaobserwować charakterystyczne pasma odpowiadające asymetrycznym i symetrycznym grupom metylenowym. W zakresie ok. 1460  $\text{cm}^{-1}$ , jak również ok. 1360  $\text{cm}^{-1}$  obserwujemy drgania zginające C-H, odpowiednio asymetryczne i symetryczne. W zakresie liczby falowej ok. 1730  $\text{cm}^{-1}$  można zaobserwować charakterystyczny dla grup estrowych pik związany z drganiami rozciągającymi C=O. Piki przy liczbie falowej 1290-1070  $\text{cm}^{-1}$  świadczą o obecności pasm drgań rozciągających estrów alifatycznych (-C-O-C).

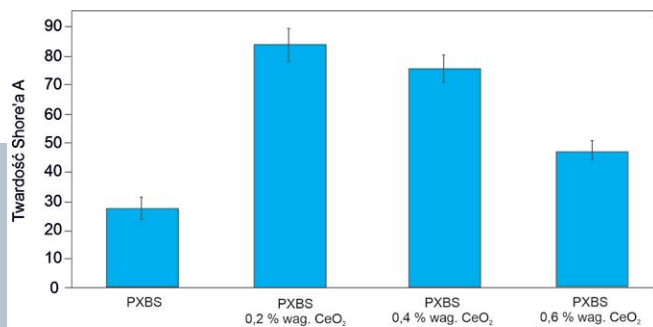
Na rys. 3. pokazano uśrednione wartości pomiarów, uzyskanych podczas badań mechanicznych elastomerów modyfikowanych oraz niemodyfikowanych tlenkiem ceru.

Zaobserwowano, iż wprowadzenie różnej ilości nanonapełniacza (0,2%; 0,4%, 0,6%) powoduje wzrost naprężenia do zerwania, a także odkształcenia przy rozciąganiu. Najwyższą wartością naprężenia do zerwania charakteryzuje się nanokompozyt z dodatkiem 0,4%  $\text{CeO}_2$ , którego właściwości polepszyły się znacznie w stosunku do elastomeru niemodyfikowanego. Prawdopodobnie skutkiem uzyskania najlepszych wyników badań mechanicznych, przy niewielkiej utracie elastyczności, jest homogeniczne rozłożenie nanocząstek w matrycy polimerowej. Próbkę, w których zastosowano 0,2% modyfikatora, charakteryzują się najwyższymi wartościami odkształcenia przy rozciąganiu, ponad dwukrotnie większe w stosunku do materiału niemodyfikowanego (700%). Zastosowanie tlenku ceru w ilości 0,6 % wag. powoduje znaczny spadek wszystkich parametrów mechanicznych, co prawdopodobnie jest skutkiem powstałych w strukturze elastomerów aglomeratów.

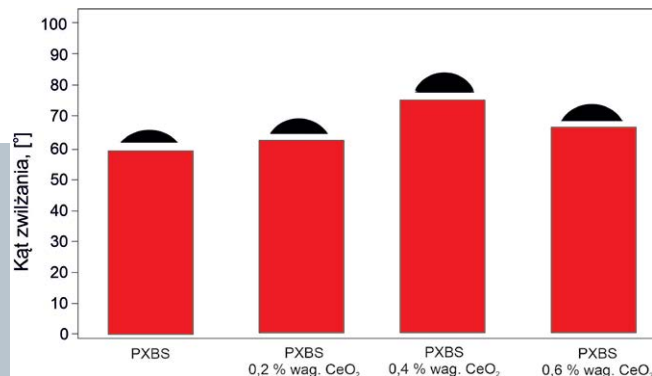
Na rysunku 4 zostały przedstawione wyniki twardości w skali Shore'a A. Najwyższą wartością twardości charakteryzuje się elastomer zawierający 0,2 % wag.  $\text{CeO}_2$ .



Rys. 3. Właściwości mechaniczne nanokompozytów estrowych zawierających tlenek ceru



Rys. 4. Twardość w skali Shore'a A otrzymanych nanokompozytów estrowych zawierających tlenek ceru



Rys. 5. Wartości kąta zwilżania dla otrzymanych nanokompozytów estrowych modyfikowanych tlenkiem ceru

Materiał z dodatkiem 0,4 % wag. CeO<sub>2</sub> charakteryzuje się również wysoką wartością twardości, natomiast w przypadku elastomeru zawierającego 0,6 % wag. tlenku ceru obserwujemy znaczny spadek tego parametru, co prawdopodobnie jest związane z obecnością aglomeratów. Może dochodzić również do lokowania się CeO<sub>2</sub> na granicy ziaren, przez co mogą być inicjowane pęknięcia, a tym samym możemy obserwować spadek właściwości mechanicznych.

Badanie zwilżalności na podstawie analizy kształtu kropli umożliwiło określenie charakteru powierzchni elastomerów estrowych modyfikowanych i niemodyfikowanych tlenkiem ceru. Przedstawione na rys 5. wyniki pokazują, iż wzrost wartości kąta zwilżania nastąpił dla każdej badanej próbki, w porównaniu z materiałem wyjściowym. Najniższe parametry, odpowiadające właściwościom hydrofilowym, zaobserwowano dla elastomeru niemodyfikowanego CeO<sub>2</sub>, a także w przypadku nanokompozytu zawierającego 0,2% wag. CeO<sub>2</sub>. Bardzo zbliżoną wartość wykazywał materiał z dodatkiem 0,6% wag. modyfikatora. Najwyższą wartość tego parametru zaobserwowano w przypadku kompozycji z 0,4% wag. nanonapełniacza. Duży wpływ na uzyskane wyniki ma obecność zanieczyszczeń na wierzchniej warstwie próbek, w przypadku materiału zawierającego 0,6 % wag. tlenku ceru.

#### WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań fizykochemicznych możemy stwierdzić, że pozytywny efekt modyfikacji nanonapełniaczem-tlenkiem ceru jest obserwowany dla jego zawartości 0,2 i 0,4 % wag. w materiałach. Nanokompozyty zawierające takie ilości modyfikatora charakteryzują się poprawą właściwości mechanicznych przy zachowaniu hydrofilowości, co może sugerować również, że będą podatne na degradację hydrolytyczną. Wykazano, że niewielki dodatek nanonapełniacza wpływa na znaczną poprawę właściwości mechanicznych, zatem zastosowanie tlenku ceru w ilości 0,6 % wag. przy obserwowanym znacznym spadku tych parametrów nie jest zasadny.

REKLAMA

#### LITERATURA

- [1] W. Królikowski: Polimerowe kompozyty konstrukcyjne, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012.
- [2] W. Królikowski, Z. Rostanec: Nanokompozyty polimerowe, 2004.
- [3] M. Piątek-Hnat, K. Cichecka, N. Dudar: Nanokompozyty estrowe zawierające monomery ze źródeł naturalnych, Tworzywa Sztuczne w Przemśle, Nr 2/2017, str. 20–22.
- [4] M. Piątek-Hnat, J. Pilip, M. Terebelska, E. Kaczmarek, A. Wojciechowska, S. Kosiński: Zastosowanie alkoholi cukrowych w syntezie elastomerów estrowych, Tworzywa Sztuczne w Przemśle, nr 3/2016, 100–101.

Wyniki zawarte w tym artykule zostały opracowane przez członków Koła Chemicznego Naukowego „Reaktywna Dziewiątka” działającego przy IX Liceum Ogólnokształcącym z Oddziałami Dwujęzycznymi im. Bohaterów Monte Cassino w Szczecinie, plac Mariacki 1 Szczecin.

dr inż. Marta Piątek-Hnat

Ewa Fodemska

Aleksandra Lidwin

Kajetan Grundmann,

Wiktor Kokotowski

Aleksandra Ptak

Barbara Witkowska

Łucja Wronek

Oliwia Sienicka

Wiktoria Wójcik

Bartosz Kuźmiński

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
al. Piastów 17, 70-310 Szczecin

Tworzywa Sztuczne Przemśle

Zapraszamy na naszą stronę internetową  
[www.tworzywasztuczne.biz](http://www.tworzywasztuczne.biz)

KATALOG  
Wszystkie produkty lub logo, korzystać z logo, korzystać z logo, korzystać z logo

POLECAMY  
Inne wiele znajdziesz linki do podobnych stron internetowych

E-GAZETA  
Aktualne wydanie dwumiesięcznika do zapoznania się z naszymi tematami