

Andrzej STASIEK^{a)1*)}, Dariusz ŁUBKOWSKI^{a)}, Adam NOWAK^{b)}

^{a)} Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Przetwórstwa Materiałów Polimerowych w Toruniu

^{b)} Angelnet BP, Ustka

^{1*)} Autor do korespondencji: Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń, tel. 56 650-00-44, fax: 56 650-03-33, e-mail: a.stasiek@impib.pl

Badania materiału koralika linki pływającej stosowanej przy montażu sieci rybackich metodami FTIR oraz SEM i wybrane technologie przetwórstwa

Streszczenie: Przeprowadzono badania materiału polimerowego koralika linki pływającej stosowanej w rybołówstwie, wykorzystując metody FTIR oraz SEM. Potwierdzono wyniki dokonanej wcześniej¹⁾ wstępnej identyfikacji materiału koralika linki pływającej.

Słowa kluczowe: koraliki linek pływających, porowanie, metoda FTIR, metoda SEM, identyfikacja materiałów polimerowych

STUDY OF THE MATERIAL OF BEAD OF THE FLOATING LINE APPLIED FOR ASSEMBLY OF FISHING NETS USING THE FTIR AND SEM METHODS

Abstract: Polymeric material of floating lines in fisheries was studied by FTIR and SEM. The results of the preliminary identification of the material of the floating line bead were confirmed. The material was identified as a blend of polyethylene, polypropylene and an ethylene/vinyl acetate copolymer.

Keywords: floating rope beads, foaming, FTIR method, SEM method, identification of polymeric materials

1. WPROWADZENIE

Składające się z koralików linki pływające mają zastosowanie przy montażu sieci rybackich. W zależności od budowy włókna, rozróżnia się dwa podstawowe ich rodzaje: mono i multi. Ponadto linki pływające różnicuje się poprzez wyporność w zakresie 500-15 000 g/100 m, rodzaj oplotu oraz skład wzmocnienia rdzenia. Zakres średnic stosowanych w rybołówstwie linek wynosi 5-28 mm^{1,2)}.

Właściwości tworzyw polimerowych używanych do wytwarzania koralików, a tym samym linek pływających można modyfikować m.in. poprzez nadanie im struktury porowatej. Uzyskujemy wówczas takie korzyści, jak zmniejszenie masy wyrobu, obniżenie kosztów, poprawę właściwości tłumiących,

obniżenie skurczu materiałowego oraz wzrost sztywności¹⁻³⁾. Do procesu porowania stosuje się m.in. chemiczne środki porujące, które znalazły zastosowanie przede wszystkim do wytwarzania folii, płyt, profili i izolacji, ale wykorzystuje się je także przy produkcji linek pływających¹⁻³⁾.

Znanych jest wiele metod bezpośredniego i pośredniego badania struktury materiałowej elementów wykonanych z tworzyw polimerowych, w tym także koralików linek pływających⁴⁾. Do najprostszych zalicza się oznaczanie wskaźnika szybkości płynięcia MFR (*melt flow rate*), a do bardziej skomplikowanych analizę termiczną, w tym np. różnicową kalorymetrię skaningową DSC (*differential scanning calorimetry*). Wyniki tych badań przedstawiono w pracy¹⁾. Natomiast w niniejszej pracy skupiono się na badaniach,

do których zaliczamy spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*) oraz skaningową mikroskopię elektronową SEM (*scanning electron microscope*).

Spektroskopia służy badaniu oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materia, czyli zbiorem atomów, cząsteczek, elektronów i jąder atomowych. Badane oddziaływanie polega na emisji, absorpcji, rozpraszaniu lub odbiciu promieniowania o odpowiedniej energii i jest ono źródłem informacji o właściwościach atomów, cząsteczek i jąder atomowych. W zależności od tego, czy występuje emisja czy też pochłanianie promieniowania przez materię, spektroskopię dzielimy na emisyjną lub absorpcyjną⁵. Spektroskopię można także podzielić na kilka rodzajów, ze względu na to, jaki typ promieniowania wykorzystuje się w badaniach widm energetycznych, wówczas rozróżnia się: (a) spektroskopię optyczną, (b) radiospektroskopię, (c) spektroskopię rentgenowską, (d) spektroskopię bazującą na promieniowaniu gamma, (e) spektroskopię bazującą na promieniowaniu korpuskularnym, (f) spektroskopię bazującą na wiązce neutronów⁶. Spektroskopia optyczna wykorzystuje promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie od głębokiego ultrafioletu po daleką podczerwień. Spośród wszystkich wykorzystywanych technik spektroskopii optycznej najpowszechniej stosowana jest technika absorpcyjnej spektroskopii w podczerwieni, w której wyróżniamy podczerwień bliską ($14\ 300 - 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$), podczerwień właściwą ($4\ 000 - 400\ \text{cm}^{-1}$) oraz podczerwień daleką ($400 - 200\ \text{cm}^{-1}$)⁶. W wyniku padania promieniowania elektromagnetycznego na zbiór cząsteczek następuje absorpcja pewnych kwantów energii. To zjawisko jest rejestrowane przez spektrofotometr jako widmo absorpcji, a powstaje ono na skutek zmian energii oscylacyjnej i rotacyjnej cząsteczki⁶. Urządzenia wykorzystywane do badań spektrofotometrii nazywamy spektrofotometrami. Kiedyś stosowano spektrofotometry działające na zasadzie fali ciągłej, w których rejestracja widma odbywała się przez zmianę w sposób ciągły częstości promieniowania. W wyniku prowadzonych badań, okazało się jednak, że sposób ten miał wiele wad, z których główna dotyczyła jego nieekonomiczności. W rezultacie obecnie stosuje się szybszą metodę, w której występują wszystkie długości

fali z zakresu IR razem. Uzyskany w metodzie obraz widma powstaje przez zastosowanie przekształcenia Fouriera zarejestrowanego obrazu interferencyjnego. Metoda ta jest o wiele bardziej dokładna i szybka, ale wymaga zastosowania droższej aparatury⁶. Metoda badawcza - spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, jak również rodzaj spektrometru określane są skrótem FTIR.

Mikroskopia zajmuje się badaniem różnych obiektów poprzez obserwację z zastosowaniem światła widzialnego, fluorescencji, podczerwieni, elektronów lub też promieni X. Polega ona na tworzeniu powiększonego obrazu przedmiotu najczęściej w transmisyjnej mikroskopii optycznej i elektronowej. W mikroskopii optycznej wykorzystywany jest typowy mikroskop optyczny, w którym światło żarówki zostaje skupione przez soczewkę kondensatora (ewentualnie przez lustro wklęsłe) i przedostaje się przez częściowo przezroczysty preparat. Dalej uzyskany obraz jest powiększany przez soczewki obiektywu, okularu i odtwarzany wprost na siatkówce ludzkiego oka. Mikroskopia elektronowa jest techniką, dzięki której możemy obserwować struktury i materiały na poziomie atomowym. Techniki mikroskopowe w tym zakresie możemy podzielić na: (a) transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), (b) skaningową mikroskopię elektronową (SEM), (c) skaningową transmisyjną mikroskopię elektronową (STEM), (d) spektroskopię dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), (e) spektroskopię strat energii elektronów (EELS)⁷. Istotą mikroskopii elektronowej jest skanowanie powierzchni próbki nanometrową wiązką elektronów uformowaną przez układ elektronooptyczny mikroskopu. Obraz w mikroskopie elektronowym tworzony jest podobnie, jak w przypadku mikroskopu optycznego, przy czym użyty rodzaj promieniowania (elektronowy), rodzaj soczewek (najlepiej magnetycznych), jak też warunki odtworzenia obrazu widocznego okiem obserwatora, różnią się w istotny sposób^{7, 8}. Próbkę są skanowane wiązką elektronów odchyloną od cewki. Odchylenia wiązki tworzącej obraz na monitorze i wiązki skanującej próbkę jest zsynchronizowane. Sygnał z powierzchni próbki dociera do detektora, którego ważną część stanowią scyntylator i fotonowielacz. Sygnał wychodzący z detektora ste-

ruje jasnością obrazu wyświetlanego na monitorze. Powiększenie mikroskopu skaningowego wynika z relacji wielkości obszarów skanowanych na próbce i na monitorze⁹⁾. Metoda badawcza - skaningowa mikroskopia elektronowa, jak również rodzaju mikroskopu określane są skrótem SEM.

Wszystkie przedstawione wyżej metody badawcze mogą być wykorzystane w przypadku analizy elementów linek pływających (koralików) stosowanych przy wytwarzaniu sieci rybackich.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. SUROWCE

Podczas badań wykorzystano próbki linek pływających (rys. 1) w postaci koralików w kształcie walca o średnicy około 7 mm i długości 10 mm.

2.2. METODYKA BADAŃ

Badania identyfikacyjne w podczerwieni FTIR wykonano na spektrofotometrze Nicolet iS10 firmy Thermo Scientific.

Badania SEM wykonano na stanowisku do badań metodą skaningowej mikroskopii elektronowej wyposażonym w skaningowy mikroskop elektronowy

HITACHI SU8010 (Japonia, 2011), przecinarkę jonową E-3500 Ion Milling System (Japonia, 2011) oraz w napyłarkę Cressington Sputter Coater z modulem pomiaru grubości napyłonej warstwy złota (Niemcy, 2011). Mikroskop wyposażono w zimną katodę z emisją polową, dwa detektory SE, detektor BSE i detektor EDX do mikroanalizy rentgenowskiej. Stanowisko umożliwiło analizę próbek przy małych napięciach przyspieszających (od 100 eV), jednoczesną analizę wielu próbek o różnej wielkości, analizę próbek przy bardzo małych odległościach od soczewki kolumny (od 1 mm) oraz jednoczesne stosowanie detektorów SE, BES i EDX.

2.3. WYNIKI BADAŃ

Wyniki analizy w podczerwieni FTIR materiału koralika linki pływającej przedstawiono na rysunku 2 oraz w tabeli 1.

Charakterystyczne pasma drgań dla polietylenu (PE) przedstawiono w tabeli 2, a dla polipropylenu (PP) w tabeli 3^{11,12,13)}.

Charakterystyczne pasma przypisane do kopolimeru etylen-octan winylu (EVA) to pasma przypisane zawartości octanu winylu: 1740, 1240, 1020 i 610 cm^{-1} oraz związane z absorbcją grup etylenowych: 2920, 2850, 1470 i 720 cm^{-1} ¹⁰⁾.



Fig. 1. The sample of a floating line

Rys. 1. Próbkę linki pływającej

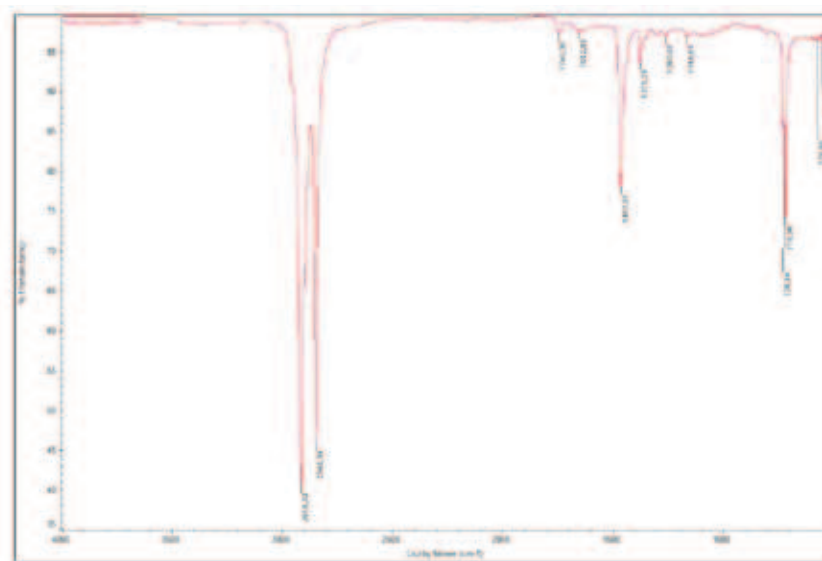


Fig. 2. The results of infrared analysis of FTIR material of a floating line bead
 Rys. 2. Wyniki analizy w podczerwieni FTIR materiału koralika linki pływającej

Table 1. The results of infrared analysis of FTIR material of a floating line bead, cm^{-1}

Tabela 1. Wyniki analizy w podczerwieni FTIR materiału koralika linki pływającej, cm^{-1}

Liczba falowa, cm^{-1}	Wiązania i rodzaje drgań
2915,33; 2848,34	CH_2 rozciągające
1745,36	Pasma octanu winylu
1463,91	CH_2 zginające
1376,78	CH_3 zginające symetryczne
1166,66	Pasma izotaktycznego polipropylenu
718,36	CH_2 zginające wahadłowe

Table 2. FTIR peaks and identifications for polyethylene reference^{11,12,13}, cm^{-1}

Tabela 2. Charakterystyczne pasma drgań dla polietylenu^{11,12,13}, cm^{-1}

Liczba falowa, cm^{-1}	Wiązania i rodzaje drgań
2914, 2846	CH_2 rozciągające
1474	CH_2 zginające
720	CH_2 zginające wahadłowe

Table 3. FTIR peaks and identifications for polypropylene reference^{11,12,13}, cm^{-1}

Tabela 3. Charakterystyczne pasma drgań dla polipropylenu^{11,12,13}, cm^{-1}

Liczba falowa, cm^{-1}	Wiązania i rodzaje drgań
2950, 2918, 2836	CH rozciągające
1456	CH_2 zginające
1376	CH_3 zginające symetryczne
1166, 998, 974, 842	Pasma izotaktycznego polipropylenu

W widmie materiału koralika linki pływającej widoczne są podstawowe pasma charakteryzujące budowę PE, PP i EVA⁹⁾. Widmo PE zawiera wiele pasm absorpcji odpowiadających drganiom grup $-CH<$, $-CH_2-$, $-CH_3$ ^{12, 13)}, a widmo PP zawiera wiele pasm absorpcji odpowiadających drganiom grup $-CH<$, $-CH_2-$, $-CH_3$ ^{12, 13)}.

W wyniku przeprowadzonych badań uzupełniających materiału koralika linki pływającej metodą FTIR, określono jego skład: PE, PP i EVA. Natomiast oznaczony wstępnie skład materiału koralika za pomocą badania DSC był podobny, wówczas określono: LDPE, LLDPE, PP i EVA¹⁾. Potwierdza to poprawne oznaczenie składu materiałowego koralika linki pływającej.

Wyniki analizy optycznej SEM koralika linki pływającej za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiono na rys. 3.

W badaniach zastosowano analizę SEM w ilościowej i jakościowej ocenie wielkości oraz rozkładu porów w koraliku³⁾. Wielkości porów, w przypadku tego wytworu posiadającego przekrój kołowy, określono w oparciu o obrazy przedstawione na rys. 3A i 3B.

W wyniku przeprowadzonych pomiarów porów uzyskano wartości mieszczące się w granicach od 157 do 242 μm . Oszacowano udział powierzch-

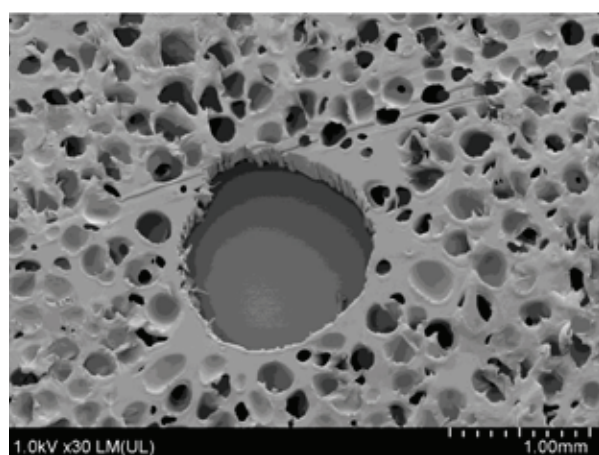
ni porów w całkowitej powierzchni materiału na około 50 %³⁾. Analizowana struktura zawiera pory o stosunkowo dużych rozmiarach oraz o kształtach owalnych, regularnych (np. okrąg lub elipsa), wokół których rozmieszczona jest niesystematycznie bardzo duża liczba drobnych, również regularnych porów. Mikropory mają z reguły średnice do 120 μm ¹⁴⁾, natomiast w naszym przypadku średnia średnica porów była nieco większa i wyniosła $\sim 194 \mu\text{m}$ ³⁾.

PODSUMOWANIE

Stały rozwój nauki oraz techniki prowadzi do powstawania coraz to nowszych i lepszych materiałów, w tym także tworzyw. Rozwój ten wymaga jednak głębszego poznania właściwości i struktury polimerów. To zaś przyczynia się do powstania nowatorskich metod badawczych¹⁾.

Spektroskopia służy badaniu oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materia, czyli zbiorem atomów, cząsteczek, elektronów i jąder atomowych. Badane oddziaływanie polega na emisji, absorpcji, rozpraszaniu lub odbiciu promieniowania o odpowiedniej energii i jest ono źródłem informacji o właściwościach atomów, cząsteczek i jąder atomo-

Rys. 3A.



Rys. 3B.

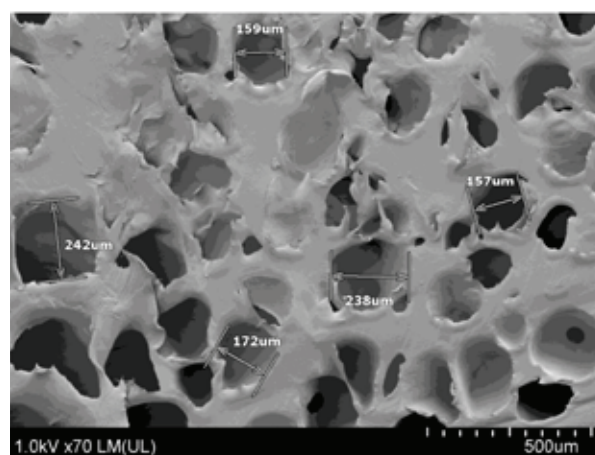


Fig. 3A-B. Results of the optical analysis of the floating line bead using the scanning electron microscope SEM

Rys. 3A-B. Wyniki analizy optycznej koralika linki pływającej za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM

wych. Stosując tę metodę można określić m.in. mikrostrukturę tworzywa polimerowego, co umożliwia identyfikację materiału.

Natomiast mikroskopia zajmuje się badaniem różnych obiektów poprzez obserwacje z zastosowaniem światła widzialnego, fluorescencji, podczerwieni, elektronów lub też promieni X. Polega ona na tworzeniu powiększonego obrazu przedmiotu najczęściej w transmisyjnej mikroskopii optycznej i elektronowej. Umożliwia ona identyfikację metody przetwórstwa danego tworzywa - czy jest ono spienione czy lite oraz określa, czy zastosowano maksymalną ilość poroforu, czy tylko jego „śladową” ilość.

Stosując spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera FTIR oraz skaningową mikroskopię elektronową SEM, udało się potwierdzić wstępnie określony metodą MFR i DSC¹⁾ skład materiałowy badanego koralika linki pływającej stosowanej przy montażu sieci rybackich. Uzyskano w tym zakresie informacje bardziej szczegółowe niż podczas przeprowadzonych wcześniej badań wstępnych¹⁾.

Do wytworzenia koralików linki pływającej wykorzystano mieszaninę polimerów: kopolimeru etylen-octan winylu, polietylen małej gęstości, polietylen liniowy małej gęstości oraz polipropylen w odpowiednio dobranym składzie procentowym.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Stasiak, D. Łubkowski, A. Nowak, *Wstępna identyfikacja materiału koralika linki pływającej stosowanej przy montażu sieci rybackich*, Przemysł Chemiczny 2017, **96**, nr 8, s. 1794-1796.
2. A. Stasiak, D. Łubkowski, A. Nowak, R. Cybulski, *Linia technologiczna do wytwarzania liny pływającej*, Tworzywa Sztuczne Przem. 2017, **8**, nr 1, s. 36-37.
3. M. Bieliński, *Techniki porowania tworzyw termoplastycznych*, Wydawnictwo Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej, Bydgoszcz 2004 r.
4. T. Rydzkowski, *Badania struktury polimerów. Stopień krystaliczności*, Teka Kom. Bud. Eksp. Masz. Elektrotech. Bud. – OL PAN 2008, s. 143-148.
5. W. Przygocki, *Metody fizyczne badań polimerów*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1990 r.
6. G. Kamińska-Bach, *Spektroskopia w podczerwieni w analizie tworzyw polimerowych – Charakterystyka metody i różne obszary zastosowań*, Przetwórstwo Tworzyw 2008, **14**, nr 3, s. 70-74.
7. B. Grabowska, K. Berent, *Nowoczesne techniki badawcze w inżynierii materiałowej. Ćw. 5: Metody mikroskopowe w inżynierii materiałowej. Mikroskopia elektronowa*, <http://home.agh.edu.pl/~graboska/doc/NTBwIM-cw5-instrukcja.pdf>.
8. Praca zbiorowa pod red. A. Barbackiego, *Mikroskopia elektronowa*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2007 r.
9. B. Królikowski, Wpływ rozdrabniania poli(tereftalanu etylenu) i polietyleny na właściwości mechaniczne oraz termiczne kompozycji polimerowych, *Polimery* 2007, **52**, nr 10, s. 752-759.
10. N.U. Jamroz, *Determination of Vinyl Acetate (VA) Content of Ethylene-vinyl Acetate (EVA) Copolymers in Thick Films by Infrared Spectroscopy*, Jour. Chem. Soc. Pak. 2003, **25**, nr 2, s. 84-87.
11. Jordi Lab LLC, *Case study FTIR for identification of contamination Jordi*, https://jordilabs.com/wp-content/uploads/2014/09/Case_Study_FTIR_For_Identification_Of_Contamination.pdf.
12. K. Czaja, *Poliolefiny*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2005 r.
13. Prezentacja FTIR. *Spektroskopia w podczerwieni*, https://enauczanie.pg.edu.pl/moodle/pluginfile.php/150694/mod_resource/content/1/PrezentacjaFTIR.pdf.
14. A. Tor-Świątek, R. Sikora, *Efektywność procesu wytłaczania mikroporującego poli(chlorku winylu)*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2011.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 09-09-2018

Data akceptacji publikacji do druku: 19-10-2018