

Anna CZERNIECKA, Iwona ZARZYKA\*, Barbara PILCH-PITERA, Marek PYDA

Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Wydział Chemiczny Rzeszów

\* e-mail: izarzyka@prz.edu.pl

## Właściwości termiczne kompozytów otrzymanych z udziałem glinki organicznej poli(kwasu 3-hydroksymasłowego)

**Streszczenie.** W niniejszej pracy otrzymano nanokompozyty z poli(kwasu 3-hydroksymasłowego) i glinki organicznej typu Cloisite® 30B przy użyciu wylączarki dwuślimakowej. Nowy materiał otrzymano poprzez mieszanie bezpośrednie. Metodą dyfrakcji rentgenowskiej potwierdzono nanostrukturę uzyskanego kompozytu, a za pomocą metod analizy termicznej badano wpływ zawartości nanonapełniacza na termiczne właściwości otrzymanych kompozytów. W zależności od ilości wprowadzonego napełniacza (1–3 % mas.) uzyskano nanokompozyty o przewadze struktury interkalowanej lub mieszanej.

THE THERMAL PROPERTIES OF COMPOSITES OBTAINED FROM ORGANIC CLAY AND POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) MATRIX

**Summary.** In this paper, nanocomposites from poly(3-hydroxybutyrate) and organic clay Cloisite® 30B were obtained with the use of a twin-screw extruder. New materials were produced by the direct mixing of the nanofiller with the molten polymer mass. The nanostructure was identified by the X-ray diffraction method (XRD). The thermal properties were investigated using the thermal analysis methods, and the influence of the nanofiller presence on the thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate) was determined. The intercalated or mixed nanocomposites were obtained, in dependence on the quantity of the introduced nanofiller (1, 2 or 3 wt.-%).

### 1. WSTĘP

Ostatnio dużą uwagę przyciągają polimery biodegradowalne i biokompatybilne. W związku z faktem, że są one przyjazne dla środowiska wykorzystuje się je często w zastosowaniach biomedycznych, jak również do produkcji opakowań jednorazowych czy w rolnictwie. Z tego powodu, tak istotne jest prowadzenie badań mających na celu poprawę właściwości użytkowych polimerów przy jednoczesnej poprawie ich stopnia biodegradacji.

Poli(kwas 3-hydroksymasłowy) (P3HB) jest również całkowicie biodegradowalnym, termoplastycznym poliestrem alifatycznym, wytwarzanym przez wiele rozmaitych bakterii z tanich surowców odnawialnych. Właściwości fizyczne i mechaniczne P3HB są porównywalne z właściwościami izotaktycznego polipropylenu [1], co czyni P3HB bardzo atrakcyjnym materiałem. Ma on jednak pewne wady, takie jak sztywność, kruchość, a przede wszystkim niską stabilność termiczną, nieznacznie tylko wyższą od jego temperatury topnienia, co ogranicza wykorzystanie P3HB w szerszym zakresie komercyjnym [2]. Dlatego tak ważne jest zwiększenie stabilności termicznej P3HB. Jednym ze sposobów może być wytwarzanie nanokompozytów z udziałem tego polimeru. Nanokompozyty polimerowe są powszechnie wytwarzane poprzez połączenie osnowy polimerowej z napełniaczem. Istotne jest, aby jeden ze składników posiadał, co najmniej jeden wymiar (tj. długość, szerokość lub grubość) w skali nanometrycznej (1 do kilkuset nanometrów). Nanobiokompozyty są bardzo obiecującymi materiałami, ponieważ wykazują lepsze właściwości przy jednoczesnym zachowaniu biodegradowalności materiału oraz jego ekonietyktywności [3].

Wykazano, że dodatek kilku procent nanonapełniacza (zwykle od 1 do 5% mas.) skutkuje otrzymaniem

nanokompozytów o lepszych właściwościach termicznych oraz mechanicznych, tzn. lepszych parametrach barierowych, poniżej których obserwuje się wyraźną zmianę właściwości, w stosunku do wyjściowego polimeru [4-6]. Komercyjnie, najważniejszym rodzajem nanokompozytów polimerowych są te produkowane z udziałem mineralnych glin warstwowych (glinokrzemianów warstwowych), a zwłaszcza montmorylonitu, który jest materiałem naturalnym, ekonomicznym i przyjaznym dla środowiska. Jest on zwykle modyfikowany chemicznie poprzez wymianę kationową, polegającą na wymianie jonów sodowych na odpowiednie jony organiczne – zwykle alkioloamoniowe. Proces ten ma na celu zmniejszenie hydrofilowości montmorylonitu i zapewnienie jego kompatybilności z osnową polimerową, co jest podstawą pomyślnego wytwarzania nanokompozytów polimerowych.

W niniejszej pracy otrzymano nanokompozyty poli(kwasu 3-hydroksymasłowego) i glinki organicznej typu Cloisite® 30B przy użyciu wylączarki dwuślimakowej. Za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej zbadano strukturę nanokompozytu, a za pomocą metod analizy termicznej badano wpływ zawartości nanonapełniacza na termiczne właściwości otrzymanych kompozytów.

### 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### 2.1. Otrzymywanie kompozytów

Do otrzymywania nanokompozytów użyto wspólnie wylączarkę dwuślimakową firmy ZAMAK, o średnicy ślimaka 12,5 mm; stosunek L/D wynosił 24. Wylączarka jest wyposażona w cztery temperaturowo kontrolowane strefy, które nastawiano w zakresie od 150

do 185°C. Szybkość ślimaka utrzymywano w zakresie 20-50 obr./min. Przed procesem wytłaczania, nanonapełniacz był dyspergowany w wodzie za pomocą płuczki ultradźwiękowej przy częstotliwości 37 Hz w czasie 30 minut. Zdyspergowany napełniacz Cloisite® 30B oraz P3HB suszono w temperaturze 50°C w suszarce próżniowej przez 12 godz. Do matrycy polimerowej wprowadzono 1, 2 lub 3% mas. Cloisite® 30B. Mieszaninę P3HB i nanonapełniacza homogenizowano mechanicznie i wprowadzano do wytłaczarki.

## 2.2. Metody badawcze

Pomiary SAXS przeprowadzono w trybie transmisyjnym w zakresie 0-5° w czasie 2 godz. Dyfraktometr NANOSTAR-U wyposażony jest w goniometr niskokątowy z lampą miedziową (promieniowanie o długości 1,54 Å) pracujący przy 50 kV i 0,6 mA. Optyka przyrządu (skrzyżowane lustro Goebela) pozwala na otrzymanie wiązki równoległej o średnicy 500 mikronów. System szczeliny umożliwia rejestrację ugiętej wiązki przy kącie dywergencji mniejszym niż 0,05.

Analizę TEM przeprowadzono w mikroskopie Tecnai G12 Spirit-Twin (źródło LaB6) wyposażonym w kamerę CCD FEI Eagle 4k, działającym przy napięciu przyspieszania 120 kV. Przed przystąpieniem do analizy, próbki umieszczano na siatkach miedzianych 300 mesh.

Badania termiczne osnowy – P3HB, a także uzyskanych na jej osnowie kompozytów oraz Cloisite® 30B badano z użyciem mikrotermograwimetru TGA/SDTA 851e firmy Mettler Toledo. Próbki o masie  $\pm 0,002$  g umieszczano w tyglu ceramicznym, ważono z dokładnością do 0,000001 g i umieszczono w komorze pomiarowej. Rejestracji wyników dokonywano w następujących warunkach: zakres temperatury 20-800°C, szybkość ogrzewania 10°C/min, masa próbki 2-10 mg, atmosfera argonu. Wyniki rejestrowano w postaci krzywych TG.

Badania kalorymetryczne przeprowadzono przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego firmy TA Instruments DSC Q1000. Zastosowanym systemem chłodzącym była chłodziarka zewnętrzna. Wszystkie analizy przeprowadzono w atmosferze azotu, którego przepływ był stały i wynosił 50 ml/min. Pomiary zostały przeprowadzone w zakresie temperatury 183-468 K. Badania DSC przeprowadzono przy stałej szybkości ogrzewania próbki ( $q = 10$  K/min), z różnymi wartościami szybkości chłodzenia w zakresie 1-50 K/min. W wyniku pomiaru metodą DSC otrzymano termogramy, które przedstawiają zależność strumienia ciepła lub ciepła właściwego w funkcji czasu lub temperatury.

Każdy przeprowadzony pomiar ciepła właściwego przy użyciu DSC został skalibrowany z wykorzystaniem ciepła właściwego szafiru ( $Al_2O_3$ ). Kalibracja temperatury i strumienia ciepła w aparatach DSC została przeprowadzona w odniesieniu do parametrów topnienia indu, tj. początkowej temperatury topnienia, tzw. „onset”:  $T_m(\text{onset}) = 429,75$  K i entalpii topnienia  $\Delta H_f = 28,45$  J/g (3,281 kJ/mol).

Skalibrowane wyniki ciepła właściwego otrzymano na podstawie trzech pomiarów: pierwszy, z pustym tyg-

lem odniesienia i pustym tygłem próbki, był wykonany w celu uwzględnienia (poprawienia) „asymetrii komory” aparatu DSC, drugi pomiar z pustym tygłem odniesienia i tygłem napełnionym szafirem przeprowadzono w celu kalibracji ciepła właściwego, natomiast trzeci pomiar był wykonany z pustym tygłem odniesienia i tygłem napełnionym badanym materiałem. Na tej podstawie została wyznaczona stała kalibracji [7]. Uwzględnione w analizie wyniki pomiarów ciepła właściwego pochodziły z ogrzewania próbki w drugim przebiegu po wcześniejszym, kontrolowanym chłodzeniu. Dokładność przeprowadzonych pomiarów została oszacowana na poziomie  $\pm 3\%$  albo lepszym.

## 3. Dyskusja wyników

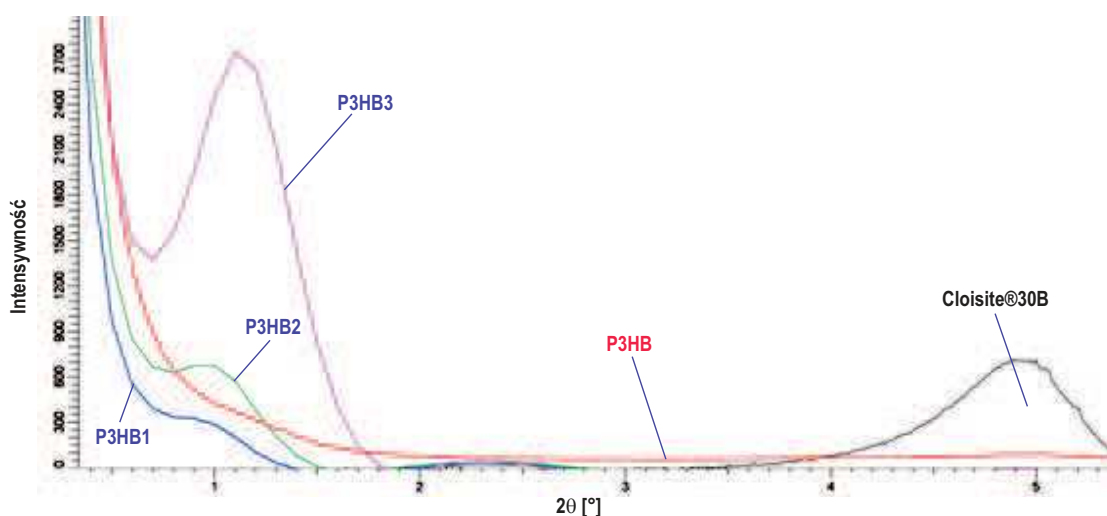
### 3.1. Analiza struktury

Nanokompozyt polimerowy z udziałem poli(kwasu 3-hydroksymasłowego) oraz nanoglinki organicznej Cloisite® 30B wytworzono poprzez mieszanie bezpośrednio, z wykorzystaniem wytłaczarki dwuślimakowej. Nanostruktury uzyskanych kompozytów potwierdzono poprzez zastosowanie dyfrakcji rentgenograficznej (XRD) i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Rysunek 1 przedstawia dyfraktogramy SAXS nanokompozytów zawierających 1, 2, 3 % mas. glinki, oznaczonych odpowiednio P3HB1, P3HB2, P3HB3. Dla porównania przedstawiono również dyfraktogramy z nienapełnionym P3HB i Cloisite®30B.

Nienapełnione próbki P3HB wykazują typowe rozproszenie tła w badanym zakresie. Cloisite®30B został scharakteryzowany przez pojedynczy pik dyfrakcyjny przy  $2\theta = 4,92^\circ$ . Pik ten przesuwają się w stronę niższych wartości kąta  $2\theta$  ( $\leq 1,2^\circ$ ), po zmieszanu P3HB z glinką. Przesunięcie jest tym większe, im mniejsza zawartość glinki w uzyskanym kompozycie. Zmniejszenie się kąta dyfrakcji oznacza, że makrocząsteczki P3HB weszły pomiędzy warstwy krzemianowe i odległości międzywarstwowe uległy zwiększeniu. Dzięki zastosowaniu prawa Bragga ( $\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ ), było możliwe obliczenie wartości odległości międzywarstwowych ( $d_{001}$ ). Wynoszą one odpowiednio 1,8 i 6,8 nm dla nanonapełniacza i nanokompozytu P3HB3. Wynika stąd, że odległość międzywarstwowa  $d_{001}$  wzrosła o 5 nm.

Obecność pików przy kącie  $2\theta$  równym ok.  $0,9^\circ$  na dyfraktogramach kompozytów zawierających 1% (P3HB1) i 2% mas. (P3HB2) nanoglinki wskazuje na jej dobrą dyspersję uzyskaną przez interkalację taktoidów, a następnie rozwarstwianie nanopłytek w matrycy P3HB (dla P3HB2 i P3HB1 odległość międzywarstwowa wynosi odpowiednio 7,6 i 8,4 nm). Na dyfraktogramach otrzymanych kompozytów obserwuje się również drugi pik dyfrakcyjny, o niewielkim natężeniu, pochodzący od odbicia drugiego rzędu –  $d_{002}$ , przy wartości kąta  $2\theta$  równej  $2,33^\circ$ , co potwierdza ich interkalowaną strukturę.

Z analizy dyfraktogramów wynika, że uzyskano nanokompozyty z przewagą interkalowanej struktury, jednak znaczny spadek intensywności pików potwier-



Rys. 1. Dyfraktogramy SAXS: matrycy – P3HB, Cloisite®30B i nanokompozytów zawierających 1, 2 i 3% mas. glinki (oznaczonych odpowiednio P3HB1, P3HB2, P3HB3)

dzających interkalację (Rys. 1, P3HB1 i P3HB2) może wskazywać na powstawanie struktury nieuporządkowanej i/lub eksfoliowanej.

Struktura nanokompozytów P3HB była obserwowana również przy użyciu TEM. Przy małym powiększeniu, obraz wykazuje raczej równomierne rozproszenie krzemianów warstwowych, nawet jeśli niektóre małe taktoidy są nadal obecne.

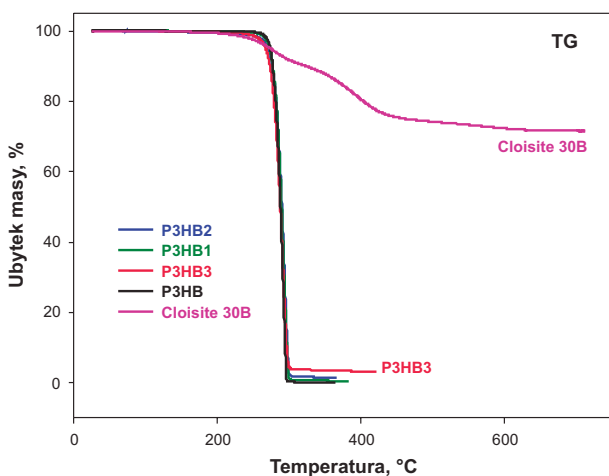
### 3.2. Analiza termiczna

W celu obserwacji zmian fizykochemicznych zachodzących pod wpływem temperatury przeprowadzono analizę termogravimetryczną (Rys. 2), która pozwoliła na zbadanie trwałości otrzymanych kompozytów.

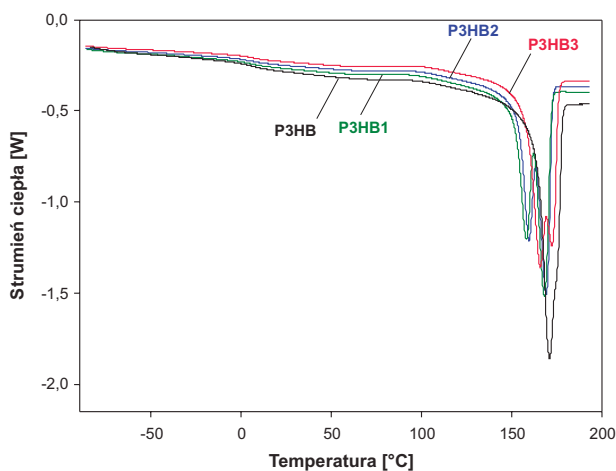
Analiza TGA uzyskanych nanokompozytów wykazała, że termogram P3HB i kompozytu zawierającego

1 % mas. Cloisite®30B w zasadzie się pokrywają. Dalszy wzrost ilości dodawanej glinki powoduje niewielkie obniżenie się ich termoodporności w stosunku do odporności termicznej samej matrycy polimerowej (Rys. 2). Wynika to z faktu, że termoodporność Cloisite®30B jest nieco mniejsza niż samego P3HB. 1% ubytek masy nanoglini organicznej następuje w temperaturze 220°C, a matrycy w 264°C.

W celu obserwacji zmian właściwości termicznych uzyskanych kompozytów przeprowadzono badania za pomocą standardowej, różnicowej kalymetrii skaningowej (DSC). Zbadano wpływ nanonapełniacza na temperaturę przejścia szklanego ( $T_g$ ) i topnienia, a także na zmianę entalpii przejścia fazowego oraz ciepła właściwego w  $T_g$ . Rysunek 3 przedstawia termogramy matrycy polimerowej, jak również jej kompozytów o różnej zawartości nanonapełniacza.



Rys. 2. Analiza TGA: osnowy P3HB, Cloisite®30B oraz nanokompozytów zawierających 1, 2 i 3% mas. glinki (oznaczonych odpowiednio P3HB1, P3HB2, P3HB3)



Rys. 3. Termogramy DSC: matrycy P3HB oraz nanokompozytów zawierających 1, 2 i 3% mas. glinki (oznaczonych odpowiednio P3HB1, P3HB2, P3HB3)

Zależność strumienia ciepła od temperatury, dla każdej z prezentowanych próbek, została otrzymana podczas ogrzewania z szybkością 10 °C/min, po ich uprzednim schłodzeniu w sposób kontrolowany z szybkością 10 °C/min. Na podstawie jakościowej analizy zmian ciepła właściwego semikrystalicznych próbek P3HB i jego kompozytów, przedstawionych na rysunku 3, oszacowano parametry przejść fazowych, które zestawiono w tabeli 1.

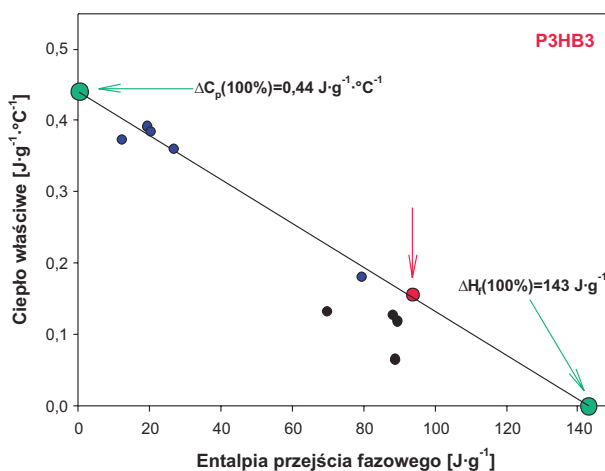
Tabela 1. Charakterystyka właściwości termicznych P3HB oraz jego kompozytów (P3HB1, P3HB2, P3HB3)

Rodzaj kompozytu	$T_g$ [°C]	$\Delta C_p$ [J·g <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> ]	$T_m$ [°C]	$\Delta H_f$ [J·g <sup>-1</sup> ]
P3HB3	7,08	0,1525	158,03	93,80
P3HB2	6,13	0,1543	161,47	93,60
P3HB1	4,59	0,1544	161,86	93,29
P3HB	4,59	0,1948	164,32	88,47

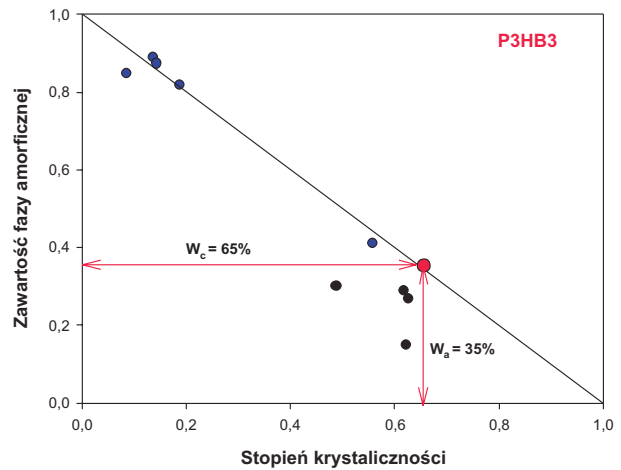
Na rysunku 4 przedstawiono zależność zmian ciepła właściwego w  $T_g$  mobilnej fazy amorficznej w funkcji entalpii przejścia fazowego  $\Delta H_f$  semikrystalicznych próbek P3HB3 o różnej historii termicznej.

Na rysunku 4 i 5 została przedstawiona przykładowa analiza nanokompozytu zawierającego 3% glinki. Zaobserwowano odchylenie danych eksperymentalnych otrzymanych z jakościowej analizy termicznej, od liniowej zależności  $\Delta C_p$  w funkcji  $\Delta H_f$ , co sugeruje istnienie układu trójfazowego w polimerze, tj. obecność fazy krystalicznej ( $W_c$ ), amorficznej ( $W_a$ ) oraz sztywnej fazy amorficznej. Kolorem czerwonym został przedstawiony punkt, który otrzymano na podstawie analizy próbki P3HB3 z rysunku 3.

Dane eksperymentalne  $\Delta C_p$  i  $\Delta H_f$  z rysunku 4 zostały wykorzystane do obliczenia zależności  $W_a=f(W_c)$  zgodnie



Rys. 4. Zależność zmian ciepła właściwego w temperaturze przejścia szklistego w funkcji ciepła topnienia semikrystalicznego P3HB oraz jego nanokompozytów zawierających 1, 2 i 3% mas. glinki (oznaczonych odpowiednio P3HB1, P3HB2, P3HB3)



Rys. 5. Zależność stopnia amorficzności w funkcji stopnia krystaliczności semikrystalicznych próbek P3HB oraz jego nanokompozytów zawierających 1, 2 i 3% mas. glinki (oznaczonych odpowiednio P3HB1, P3HB2, P3HB3)

z równaniami 1 i 2, co przedstawiono na rysunku 5. Prezentowana zależność przedstawia graficznie skład fazowy wszystkich badanych próbek nanokompozytu P3HB3 o różnej historii termicznej. Wyznaczono, że ciepło właściwe materiału całkowicie amorficznego wynosi 0,44 J·g<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup>, natomiast entalpia topnienia materiału całkowicie krystalicznego wynosi 143 J·g<sup>-1</sup>. Obliczono, że próbka P3HB3 pozostaje w układzie dwufazowym, co potwierdzono na rysunku 5 (próbka nie wykazuje odchylenia od linii prostej). Jak zobrazowano na rysunku 5, P3HB3 zawiera 35% fazy amorficznej i 65% fazy krystalicznej:

$$W_a = \frac{\Delta C_p}{\Delta C_p(100\%)} = \frac{0,1525}{0,44} \cdot 100\% = 35\% \quad (1)$$

gdzie:  $\Delta C_p$  – zmiana ciepła właściwego w temperaturze zeszklenia w polimerze semikrystalicznym,  $\Delta C_p(100\%)$  – różnica ciepła właściwego w  $T_g$  w polimerze całkowicie amorficznym,

$$W_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f(100\%)} = \frac{93,8}{143} \cdot 100\% = 65\% \quad (2)$$

$\Delta H_f$  – entalpia topnienia badanego materiału,  $\Delta H_f(100\%)$  – entalpia topnienia polimeru całkowicie krystalicznego.

#### 4. WNIOSKI

W wyniku wytłaczania poli(kwasu 3-hydroksymasłowego) i glinki organicznej CLOISITE®30B z użyciem wytłaczarki dwuślismakowej otrzymano nanokompozyty o strukturze interkalowanej i/lub mieszanej, w zależności od ilości wprowadzonego nanonapełniacza.

Zbadano również właściwości termiczne otrzymanych nanokompozytów, scharakteryzowano strukturę oraz określono skład fazowy przykładowej próbki o największej ilości napełniacza.

Stwierdzono, że uzyskane nanokompozyty charakteryzują się obniżoną termoodpornością w porównaniu do

samego poli(kwasu 3-hydroksymasłowego), lecz jednocześnie obniżeniu ulega temperatura topnienia polimeru, co rozwiązuje problem nakładającej się temperatury topnienia i degradacji, znacznie ułatwiając przetwórstwo.

#### PODZIĘKOWANIA

Analiza SAXS została wykonana w Wydziałowym Laboratorium Spektrometrii (Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska) i była finansowana z budżetu DS.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Fernandes E. G., Pietrini M., Chiellini E., *Macrom. Symp.* 2004, nr 218, s.157-164.
- [2] Lee S. N., Lee M.Y., Park W.H., *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, nr 83, s. 2945-2952.
- [3] Bordes P., Pollet E., Averous L., *Prog. Polym. Sci.* 2009, nr 34, s. 125-155.
- [4] Achilias D. S., Karabela M. M., Sideridou I. D., *Thermochim. Acta* 2008, nr 472, s.74-83.
- [5] Leszczyńska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J., *Thermochim. Acta* 2007, nr 453, s. 75-96.
- [6] Pagacz J., Pielichowski K., *J. Vinyl Addit. Technol.* 2009, nr 15, s. 61-76.
- [7] Wunderlich B., *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, SPRING, Verlag, Berlin, 2005.