

Ewa OLEWNIK-KRUSZKOWSKA, Ewelina CHRZANOWSKA  
Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu,  
e-mail: olewnik@umk.pl

## Wpływ warunków wytłaczania na właściwości mechaniczne i termiczne polietylenu z dodatkiem bentonitu modyfikowanego n-nonylocholiną

**Streszczenie:** W celu poprawy właściwości mechanicznych i stabilności termicznej polietylenu wprowadzono do niego bentonit w ilości 5% modyfikowany N-nonylocholiną (NCh). W celu określenia modyfikacji bentonitu (BNT) wykonano analizę XRD. Istotnym z punktu widzenia właściwości otrzymanych kompozytów okazało się ustalenie odpowiednich warunków otrzymywania nowych materiałów na bazie polietylenu. Materiały otrzymywano w warunkach różniących się temperaturami stref zasilania i mieszania oraz czasem mieszania. W cel określenia wpływu wybranych parametrów na właściwości otrzymanych kompozytów wykonano analizę termogravimetryczną oraz zbadano właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu.

Pod uwagę brano między innymi następujące parametry: stabilność termiczną określaną poprzez temperaturę przy 10 i 50% ubytku masy, moduł Younga oraz wartość siły rozciągającej. Otrzymane wartości wskazują, iż warunki otrzymywania nowych materiałów na bazie polietylenu i bentonit modyfikowanego N-nonylocholiną mają istotny wpływ na właściwości badanych układów.

Słowa kluczowe: bentonit, polietylen, kompozyty, warunki otrzymywania,

### EFFECT OF EXTRUSION CONDITIONS ON THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE FILLED WITH BENTONITE MODIFIED WITH N-NONYLQUINOLINIUM

**Abstract:** In order to improve mechanical properties and thermal stability of the polyethylene, bentonite modified with N-nonylquinoline (NCh) was introduced into the polymer matrix in an amount of 5%. In aim to determine the modification of bentonite (BNT), an XRD analysis was performed. Taking into account the properties of the obtained composites it has been established that appropriate conditions for the production of new polyethylene-based materials are essential. Materials were obtained under conditions of varying temperatures of flow and mixing zones as well as in varying mixing time.

In aim to determine the influence of selected parameters on thermal and mechanical properties of the newly formed materials, a thermogravimetric analysis has been conducted and mechanical properties during static tension have been investigated. The following parameters were taken into account: thermal stability determined by temperature at 10 and 50% mass loss, Young's modulus and tensile strength. The obtained values indicate that the conditions for obtaining new materials based on polyethylene and bentonite modified with N-nonylquinoline have a significant influence on the properties of PE-based composites.

Keywords: bentonite, polyethylene, composites, conditions of processing,

## 1. WPROWADZENIE

Glinki smektyczne, do których zaliczamy montmorylonit (MMT), hektoryt (HT) i bentonit (BNT) należą do grupy minerałów stosowanych od dawna w ceramice, garncarstwie czy rzeźbiar-

stwie. Obecnie znajdują one szerokie zastosowanie w przemyśle jako nanonapełniacze tworzące kompozyty polimerowe charakteryzujące się dużo lepszymi właściwościami wytrzymałościowymi i szerszym spektrum zastosowania niż kompozyty zawierające napełniacze tradycyjne [1].

Bentonit jest związkami hydrofilowym, a zatem jest on niekompatybilny z większością polimerów. W celu nadania mu właściwości organofilowych i zwiększenia jego powinowactwa do osnowy polimerowej przeprowadza się jego modyfikację [2]. Cechy które pozwalają na modyfikację to przede wszystkim zdolność wymiany kationów oraz zdolność do pochłaniania wody, substancji organicznych oraz roztworów surfaktantów. Do najpopularniejszych metod modyfikacji trójwarstwowych minerałów ilastych należą [3]:

- adsorpcja,
- szczepienie związków organicznych,
- reakcje z kwasami,
- wymiana jonowa z nieorganicznymi lub organicznymi kationami,
- wiązania nieorganicznych lub organicznych anionów,
- interkalacja,
- polimeryzacja,
- odwadnianie i kalcynacja oraz rozwarstwianie i ponowna agregacja.

Do najczęściej stosowanych modyfikatorów zalicza się: kwasy aminowe i inne cząsteczki zawierające grupę aminową ( $-NH_2$ ) i karboksylową ( $-COOH$ ), jony alkiloamoniowe o ogólnym wzorze  $CH_3 - (CH_2)_n - NH_3^+$ , kationy fosfoniowe, sulfoniowe, silany o ogólnym wzorze  $R-SiX_3$  i inne. [4].

Odpowiednio zmodyfikowane napełniacze wraz z osnową polimerową tworzą nanokompozyt. Wprowadzenie niewielkiej ilości nanonapełniacza pozwala uzyskać lepsze właściwości, a mianowicie: mniejszą palność, lepsze właściwości barierowe, większą sprężystość, lepszą stabilność termiczną, a także dłuższą żywotność tworzywa. Wprowadzenie do osnowy polimerowej napełniaczy krzemowych najczęściej ma na celu poprawę właściwości mechanicznych, barierowych czy stabilności termicznej. Aby uzyskać pożądane właściwości szczególną uwagę należy zwrócić na warunki otrzymywania kompozytu.

W związku z powyższymi dywagacjami w prezentowanej pracy omówiono wpływ różnych warunków wytłaczania na właściwości mechaniczne i stabilność termiczną nowych kompo-

zytów na bazie polietylenu i zmodyfikowanego N-nonylocholiną napełniacza w postaci bentonitu. Z tego względu wykonano analizę termogravimetryczną oraz zbadano właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu dla materiałów otrzymanych w różnych warunkach temperatury i czasu mieszania.

## 2. OPIS BADAŃ

W pierwszej kolejności zmodyfikowano bentonit (Riedel-deHaën) za pomocą N-nonylocholiną rozpuszczonej w mieszaninie woda-metanol (2/1 obj.) (rys 1). Stosunek modyfikatora do glinki wynosił 2mmole na 1gram BNT.

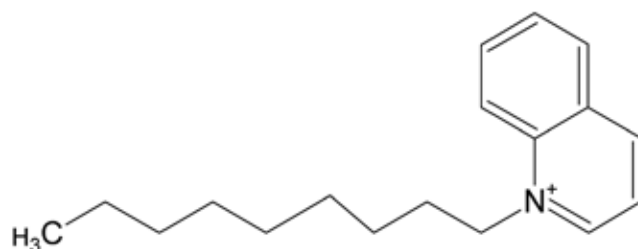
Zmodyfikowany napełniacz badano przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego X-Pert PRO Systems firmy Philips w zakresie kątów  $2\theta$ : 1-15°.

Następnie zmodyfikowaną glinę w ilości 5% wprowadzano do polietylenu (Malen E, typ FABS, 23-D022) przy zmiennych parametrach urządzenia wytłaczającego (temperatury stref zasilania i mieszania oraz czas mieszania). Wytłaczanie prowadzono w mieszarko-wytłaczarce firmy PROMA. Poszczególne warianty warunków wytłaczania przedstawiono w tabeli 1.

Wytłoczony materiał granulowano i wtryskiwano kształtki w postaci wiosełek na wtryskarce firmy PROMA, które następnie wykorzystywano do badań właściwości mechanicznych. Parametry wtrysku przedstawiono w tabeli 2.

Badanie stabilności termicznej wykonano za pomocą analizy termogravimetrycznej (TG). Analizy TG prowadzono z wykorzystaniem termoanalityzatora Simultaneous TGA-DTA Thermal Analysis firmy TA Instruments typ SDT 2960. W trakcie pomiaru próbki ogrzewano ze stałą szybkością równą 10°C/min w zakresie temperatur około 25°C do 600°C. Atmosferę nad próbką stanowiło powietrze.

Analiza właściwości mechanicznych nanokompozytów takich jak moduł Younga, naprężenie graniczne, siła maksymalna przy zerwaniu czy naprężenie maksymalne wykonane zostały przy użyciu maszyny wytrzymałościowej INSTRON 1193 z wykorzystaniem głowicy 500N i przy szybkość trawersy 5cm/min.



Rys. 1. Wzór strukturalny N-nonylochinoliny

Fig. 1. The structural formula of N-nonylquinolinium

Tab. 1. Parametry wyłaczania kompozytów na bazie PE

Tab. 1. Extrusion parameters for PE-based composites

Wariant	Czas mieszania [min]	Ilość obrotów [obr/ min]	Temperatura [°C]	
			Strefa mieszania	Strefa zasilania
W1	3	80	200	185
W2	6	80	200	185
W3	3	80	185	170
W4	6	80	185	170
W5	3	80	160	145
W6	6	80	160	145

Tab. 2. Parametry wtrysku nanokompozytu

Tab. 2. Moulding injection parameters for the nanocomposite

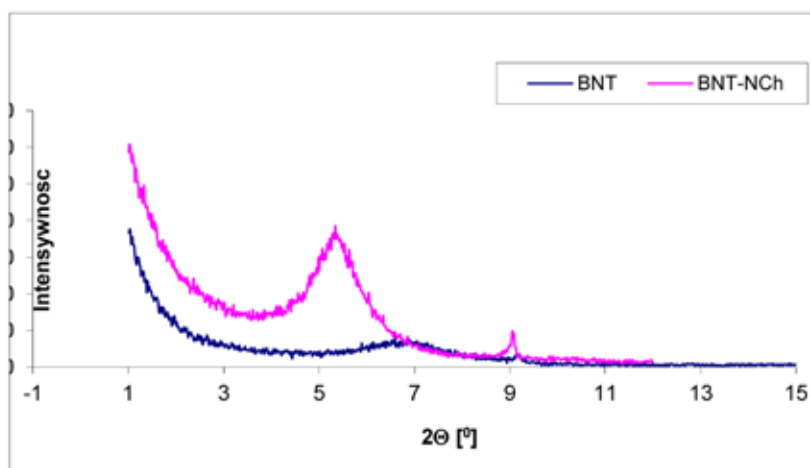
Ciśnienie wtrysku [bar]	Temperatura gniazda [°C]	Temperatura formy [°C]	Czas uplastyczniania [min]
250	175	30	3

### 3. WYNIKI I DYSKUSJA

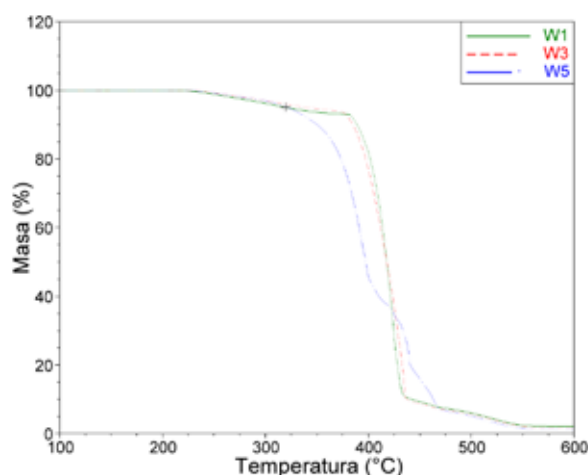
W celu ustalenia jakie zmiany zaszły na skutek modyfikacji glinki przeprowadzono badanie dyfrakcji rentgenowskiej, dzięki której było możliwe obliczenie zmiany odległości pomiędzy płytkami napelnacza. Na rysunku 2 przedstawiono dyfraktogram czystego bentonitu (BNT) i bentonitu zmodyfikowanego N-nonylochinoliną (BNT-NCh). Na wykresach wyróżnić można sygnały odpowiadające płaszczyźnie sieciowej (001). Dla BNT sygnał taki znajduje się w zakresie kątów  $6.79^\circ$ , natomiast dla BNT-NCh jest on przesunięty w kierunku niższych kątów i znajduje się przy  $5.34^\circ$ . Niższe war-

tości kąta  $2\theta$  dla zmodyfikowanego BNT oznaczają wzrost odległości  $d$  między dwiema płytkami glinki. Wzrost ten jest względnie duży, wartość  $d$  dla niemodyfikowanego BNT wynosi 1.327 nm, natomiast dla zmodyfikowanego 1.654 nm [4].

Kompozyty na bazie polietylenu zawierające 5%wg modyfikowanego bentonitu wytłoczono w różnych warunkach. Na rysunku 3 zestawiono termogramy uzyskane dla materiałów mieszanych w czasie 3 minut (warunki W1, W3, W5). Otrzymane termogramy jednoznacznie wskazują iż temperatury w jakich zachodzi otrzymywanie kompozytów mocno związane są z temperaturami stref zasilania i mieszania.



Rys. 2. Dyfraktogram czystego (BNT) i zmodyfikowanego bentonitu (BNT-NCh)  
 Fig. 2. Diffractogram of pure (BNT) and modified bentonite (BNT-NCh)



Rys. 3. Krzywe TG dla kompozytów mieszanych 3 min  
 Fig. 3. Thermograms of composites mixed for 3 min

Ubytek masy kompozytów związany jest z termiczną degradacją modyfikatora i polimeru. Na wartość temperatury ubytku masy wpływa stabilność termiczna modyfikatora, rodzaj i masa cząsteczkowa polimeru oraz dyspersja napełniacza w osnowie polimerowej. W przypadku omawianych kompozytów najwyższą stabilnością wykazał się materiał otrzymywany w układzie temperatur 200/185°C (Tabela 3). Wskazują to, iż nastąpiła dobra dyspersja napełniacza w osnowie polimerowej co skutkowało utworzeniem równomiernej zwęgliny napełniacza na powierzchni kompozytu [5]. A zatem dzięki obecności płytek

krzemianu następuje wydłużenie się drogi dyfuzji dla produktów rozkładu polimeru i jednocześnie ograniczenia dostępu tlenu do polimeru [6,7].

Dla niższych temperatur przetwórstwa (160/145°C), lepkość układu była na tyle duża iż napełniacz nie został na tyle zdyspergowany aby utrzymać wysoką temperaturę ubytku masy. Różnica pomiędzy otrzymywaniem kompozytu w temperaturach 200/185°C a 160/145°C wynosi prawie 40°C.

Na rysunku 4 przedstawiono krzywe TG dla materiałów otrzymanych w tych samych temperaturach ale przy dłuższym czasie miesza-

nia materiałów wynoszącym 6 minut. W tym przypadku największą stabilnością termiczną wykazały się materiały otrzymywane w niższych temperaturach (160/145°C), a najniższą kompozyty przetwarzane w najwyższych badanych temperaturach (200/185°C).

Wpływ na te zjawisko mogą mieć produkty rozkładu modyfikatora (wg reakcji eliminacji Hoffmana- reakcji termicznego rozkładu IV rzędowych soli amoniowych), zachodzące przy dłuższym przebywaniu w wysokich temperaturach. Związki te katalizują reakcję rozkładu polimeru co wpływa na pogorszenie stabilności termicznej kompozytów [7,8]. Ponadto wysoka temperatura prowadzi do rozrywania wiązań w głównych łań-

cuchach szkieletu polimerowego powodując jego degradację. Skutkuje to utworzeniem palnego monomeru lub eliminacją małych fragmentów łańcucha, które mogą ulegać procesowi spalania [9,10].

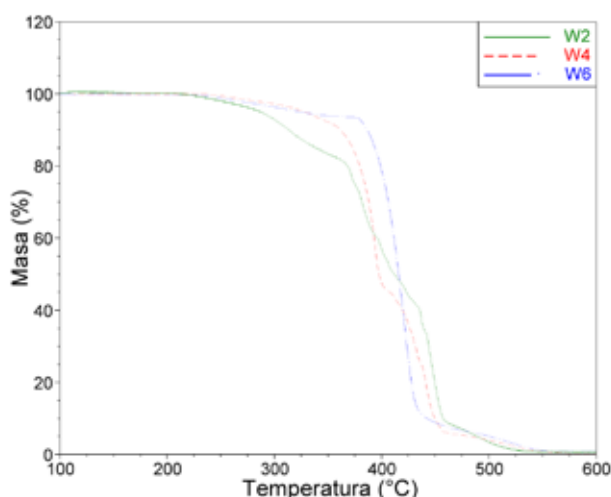
Badania dowodzą iż czas przebywania kompozytu w wysokiej temperaturze ma bardzo istotny wpływ na właściwości otrzymanego materiału. Różnica 3 min przebywania w mieszarko-wytlaczarce skutkuje obniżeniem stabilności termicznej o ponad 70°C.

Zbadano również wpływ różnych warunków mieszania na właściwości mechaniczne kompozytów na bazie polietylenu. Na rysunku 5 przedstawiono zależność modułu sprężystości od warunków wytłaczania.

Tab. 3. Temperatury 10 i 50% ubytku masy dla poszczególnych wariantów otrzymywania

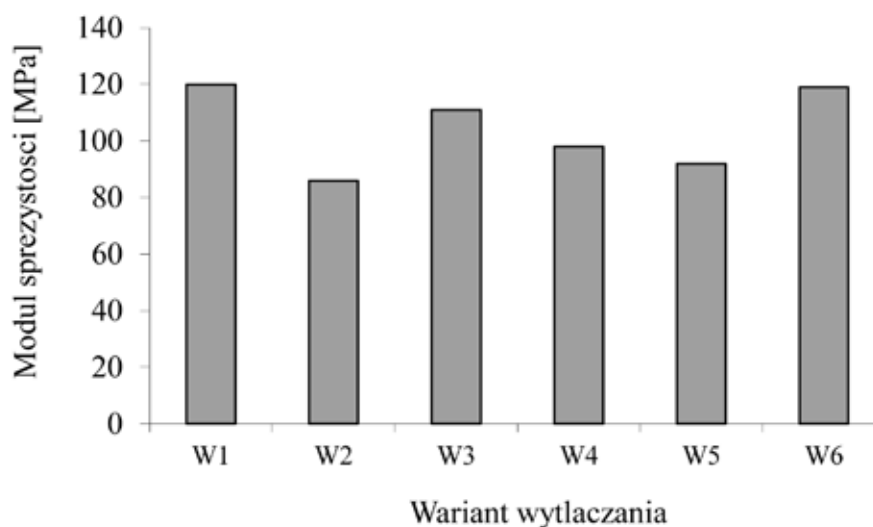
Tab. 3. Temperatures at 10 and 50 % mass loss in the case of varying formation methods

Wariant wytłaczania	T <sub>10%</sub>	T <sub>50%</sub>
W1	388.9	417.8
W2	313.8	411.9
W3	385.0	417.7
W4	361.8	397.6
W5	350.4	397.2
W6	386.6	415.8



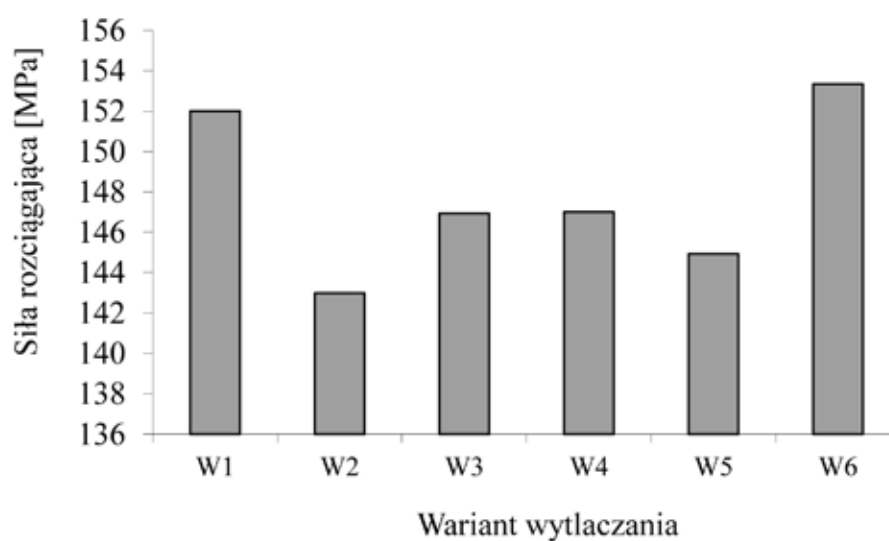
Rys. 4. Krzywe TG dla kompozytów mieszanych 6 min

Fig. 4. Thermograms of composites mixed for 6 min



Rys. 5. Zależność modułu Younga od warunków wytłaczania

Fig. 5. Dependence of Young modulus strength on extrusion conditions



Rys. 6. Zależność siły rozciągającej od warunków wytłaczania

Fig. 6. Dependence of tensile strength on extrusion conditions

Widać na nim wyraźną korelację pomiędzy stabilnością termiczną materiałów a modułem Younga. Na rysunku 6 przedstawiono zależność siły rozciągającej ( $F_m$ ) od warunków wytłaczania. Najwyższą wartość siły rozciągającej osiągnę-

to dla materiałów mieszanych dłużej ale za to w niższych temperaturach. Drugą w kolejności wartość  $F_m$  została uzyskana dla próbki mieszanej 3 min ale w najwyższych stosowanych temperaturach przetworstwa (200/185°C).

#### 4. PODSUMOWANIE

Otrzymane rezultaty wskazują iż planując otrzymywanie kompozytów na bazie polietylenu z dodatkiem bentonitu modyfikowanego N-non-ylocholiną należy w wyższych temperaturach (200/185°C) prowadzić proces krócej (3 min) w celu uniknięcia degradacji modyfikatora i polimeru, natomiast w niższych temperaturach (160/145°C) proces mieszania należy prowadzić dłużej (6 min) w celu uzyskania odpowiedniej dyspersji napelnacza w osnowie polimerowej zapewniającej wyższą stabilność termiczną oraz większe wartości parametrów mechanicznych.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Gołębiwski J., Różański A., Gałęski A.: *Badanie procesu wytwarzania nanokompozytu polipropylenu z montmorillonitem*. Polimery 2006, vol. 51, nr 5, s. 374-381.
2. Malesa M.: *Nanonapelnicze kompozytów polimerowych*. Elastomery 2004, vol. 8, nr 3, s. 12-17.
3. Pagacz J., Pielichowski K.: *Modyfikacja krzemianów warstwowych do zastosowań w nanotechnologii*. Czasopismo Techniczne. Chemia 2007, nr 1, s. 133-147.
4. Pavlidou S., Papaspyrides C. D.: *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. Progress in Polymer Science 2008, vol. 33, nr 12, s. 1120-1144.
5. Ramos Filcho F. G. i inni: *Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite*. Polymer Degradation and Stability 2005, vol. 89, s. 383-392.
6. Gołębiwski J.: *Nanokompozyty polimerowe. Struktura, metody wytwarzania i właściwości*. Przemysł Chemiczny 2004, vol. 83, nr 1, s. 15-20.
7. Olewnik E., Czerwiński W., Garman K.: *Thermal properties of composites based on new modified nanoclay, polyethylene and polypropylene*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2010, vol. 101, nr 1, s. 323-329.
8. Zhao Ch. i inni: *Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability 2005, vol. 87, nr 1, s. 183-189s.
9. Marazzato C. i inni: *Kinetics of non-isothermal degradation of nanocomposites based on functionalized polyethylenes*. Polymer Testing 2007, vol. 26, nr 4, s. 526-536.
10. Olewnik E. i inni: *Thermal properties of nanocomposites based on polyethylene and N-heptaquinolinium modified montmorillonite*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2012, vol. 110, nr 1, s. 479-484.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 10-06-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 21-06-2017