

P61

**Joanna ŚWIĄTEK-PROKOP^a, Ludomir ŚLUSARSKI^b
i Andrzej WŁOCHOWICZ^c**

^a Akademia im. J. Długosza, Instytut Edukacji Technicznej, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

^b Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

^c Akademia Techniczno-Humanistyczna, Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych,
ul. Willowa 2, Bielsko-Biała

Wpływ modyfikatorów wielofunkcyjnych na stopień krystaliczności i właściwości mechaniczne polietylenu małej gęstości

Streszczenie

Przedmiotem badań był polietylen małej gęstości, modyfikowany estrami kwasu maleinowego oraz tetrahydroftalowego. Zbadano, metodą WAXS, wpływ modyfikatorów na budowę oraz stopień krystaliczności matrycy polimerowej. Określono również, jak te zmiany wpływają na właściwości mechaniczne poszczególnych kompozycji. Najsilniej działającym modyfikatorem okazał się maleinian dodecyłowy, powodując wzrost stopnia krystaliczności oraz wytrzymałości na rozciąganie polietylenu.

Wstęp

Rosnące zainteresowanie zastosowaniem tworzyw sztucznych w życiu codziennym i w technice zmusza do stwarzania coraz to nowych kompozycji polimerowych oraz poszukiwania nowoczesnych modyfikatorów pozwalających na poprawę właściwości już oferowanych na rynku tworzyw sztucznych. W ostatnich latach do polimerów wprowadza się cząstki metali [1-3] lub modyfikatory wielofunkcyjne [4-7] np. metaliczne sole kwasów organicznych. Modyfikację przeprowadza się w stanie stopionym polimeru w obecności inicjatorów wolnych rodników np. nadtlenków. Po zaszczepleniu takiego modyfikatora na makrocząsteczkach polimeru oraz agregacji jego grup jonowych powstają klastry jonowe, pełnią one funkcję ślizgowych węzłów sieci, które sprzyjają wyrównywaniu naprężeń w rozciąganej próbce wskutek przemieszczania się łańcuchów polimerowych po powierzchni fazy stałej. Wynikiem funkcjonowania wspomnianego mechanizmu relaksacyjnego jest zwiększenie wytrzymałości statycznej i dynamicznej wulkanizatów.

Poprzez dobór wielkości i reaktywności podstawników w modyfikatorach można wpływać na podstawowe parametry budowy wewnętrznej tzn. budowę sieci przestrzennej, stopień krystaliczności, wielkość krystalitów, energię powierzchniową jak i wydajność sieciowania [8].

Obiekty badań

Obiekt badań stanowił polietylen małej gęstości (LDPE, Malen E, Petrochemia Płock) poddawany modyfikacji za pomocą estrów kwasu maleinowego: maleinianu allilowego (MA), maleinianu butylowego (MB), maleinianu dodecyłowego (MD) oraz tetrahydroftalanu allilowego (THFA). Wymienione monoestry były syntezowane we własnym zakresie w Instytucie Polimerów Politechniki Łódzkiej, z bezwodnika maleinowego lub tetrahydroftalowego oraz odpowiednich alkoholi.

Jako substancję sieciującą zastosowano nadtlenek dikumylu (DCP, 92%, Merck Schuhardt, Niemcy), do niektórych kompozycji dodawano również tlenek cynku (ZnO, o powierzchni właściwej 1m²/g). Mieszanki z LDPE sporządzano za pomocą mieszarki laboratoryjnej Plasti-Corder firmy Brabender, w temp. 160°C.

Próbki sieciowane były w temp. 160 °C, w ciągu czasu potrzebnego do wzrostu modułu przy ścinaniu o 90%, który wynosił 30 min., następnie próbki były chłodzone na wolnym powietrzu.

Właściwości poszczególnych komponentów oraz składniki kompozycji przedstawiono w tabelach 1, 2 i 3.

Tabela 1. Właściwości stosowanych modyfikatorów

NAZWA	SYMBOL	STAN	δ_D [J ^{0,5} /m ^{1,5}]	δ_P [J ^{0,5} /m ^{1,5}]	δ [J ^{0,5} /m ^{1,5}]
Maleinian allilowy	MA	Ciekły	15,51	5,89	17,49
Maleinian butylowy	MB	Ciekły	16,84	4,70	19,61
Maleinian dodecyłowy	MD	Stały	17,09	2,47	13,86
Tetrahydroftalan allilowy	THFA	Ciekły	15,02	10,79	21,17

δ — parametr rozpuszczalności obliczony metodą wkładów grupowych,
 δ_D, δ_P — odpowiednio składowe parametru rozpuszczalności: dyspersyjna i polarna

Tabela 2. Właściwości badanego polietylenu małej gęstości

Polimer	Symbol	Gęstość ρ [g/cm ³]	Stopień krystaliczności x_k [%]	Parametr rozpuszczalności σ [J ^{0,5} /m ^{1,5}]	Temp. topnienia T_i [°C]
Polietylen małej gęstości	LDPE	0,914	35,2	15,4 * 10 ³	105

Tabela 3. Skład kompozycji z LDPE [cz. wag.]

	LLDPE	ZnO	MA	MB	MD	THFA	DCP
A1	100						
A2	100		1,5				
A3	100			1,7			
A4	100				2,83		
A5	100					2,1	
A6	100		1,5				1,5
A7	100			1,7			1,5
A8	100				2,83		1,5
A9	100					2,1	1,5
A10	100	5	1,5				1,5
A11	100	5		1,7			1,5
A12	100	5			2,83		1,5
A13	100	5				2,1	1,5
A14	100	5	1,5				
A15	100	5		1,7			
A16	100	5			2,83		
A17	100	5				2,1	
A7/2	100						1,5

Metody badań

Zawartość fazy krystalicznej oznaczono przy wykorzystaniu metody WAXS. Badania wykonano za pomocą dyfraktometru HZG-4 (Seifert — Niemcy) stosując promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ i następujące warunki pracy: napięcie przyspieszające — 40 kV, natężenie prądu anodowego — 3 mA. Monochromatyzację wiązki uzyskano przez zastosowanie filtru niklowego i analizatora wysokości impulsu. Jako detektor zastosowano licznik scyntylacyjny. Dyfraktogramy wykonano w przedziale kątów ugięcia od 4 do 60 stopni metodą skokową, stosując krok 0.1° i czas zliczeń impulsów 10 s.

Badania właściwości mechanicznych przeprowadzono na próbkach wiosełkowych małych, przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Zwick (Niemcy).

Wyniki badań i ich dyskusja

Wyniki badań uzyskane przy zastosowaniu metody WAXS przedstawia tabela 4.

Tabela 4. Wyniki badań LDPE metodą WAXS

Lp.	Skład	Stopień krystal. x_k [%]	Wymiar krystalitów z_k [nm]		Udział objętościowy fazy krystalicznej w_k [%]
			$D_{(110)}$	$D_{(200)}$	
A1	LDPE	35,2	19,4	12,2	30,8
A2	LDPE,MA	33,3	19,9	12,6	29,1
A3	LDPE,MB	35,0	17,9	12,6	30,1
A4	LDPE,MD	40,5	18,9	10,5	35,5
A5	LDPE,THFA	31,0	19,2	13,7	26,8
A6	LDPE,DCP,MA	31,6	19,5	11,3	27,7
A7	LDPE,DCP,MB	36,4	17,9	12,4	32,2
A8	LDPE,DCP,MD	32,4	18,2	11,4	28,0
A9	LDPE,DCP,THFA	29,2	17,9	13,2	24,9
A10	LDPE,DCP,ZnO,MA	32,8	19,1	13,1	28,5
A11	LDPE,DCP,ZnO,MB	30,6	18,9	13,5	26,7
A12	LDPE,DCP,ZnO,MD	29,8	22,3	11,7	25,2
A13	LDPE,DCP,ZnO,THFA	22,4	19,1	15,9	18,7
A1/2	LDPE,ZnO	30,0	20,4	12,9	–
A1/3	LDPE,DCP,ZnO	29	18,4	14,0	–
A7/2	LDPE,DCP	29,3	18,9	14,3	29,6

Wprowadzenie modyfikatorów do LDPE (za wyjątkiem MD) powoduje obniżenie jego stopnia krystaliczności. Najsilniejszy wpływ wywierał THFA obniżając x_k od początkowej wartości 35.2% do 31.0%, następnie MA do 33.3% oraz najslabiej MB 35.0%. Zmiany stopnia krystaliczności LDPE są przejawem jego oddziaływań z cząsteczkami modyfikatorów. Wyjątkiem okazał się MD, który spowodował wzrost x_k do 40.5%. Wydaje się prawdopodobne, że długi łańcuch alifatyczny zawarty w cząsteczce MD kokrystalizuje z makrocząsteczkami LDPE.

W stosunku do próbki LDPE/DCP wszystkie modyfikatory, za wyjątkiem THFA, który praktycznie nie wpływa na wartość x_k , spowodowały wzrost x_k . Najsilniejsze działanie wywierał MB i on również jako jedyny w takim układzie spowodował przekroczenie wartości x_k w LDPE. Usieciowanie LDPE zmniejsza zdolność jego makrocząsteczek do wzajemnej orientacji, a w konsekwencji maleje x_k . Modyfikatory w formie kwasowej zmiatają część rodników i obniżają gęstość usieciowania LDPE, wskutek czego wzrasta x_k .

MA i MB zwiększyły udział fazy krystalicznej w stosunku do składu A7/2, jednak ich wpływ nie był na tyle silny, by nastąpiło przekroczenie wartości stopnia krystaliczności niemodyfikowanego LDPE.

Dodanie do LDPE DCP i ZnO spowodowało gwałtowne obniżenie x_k do poziomu 29%. W porównaniu z tą próbką wszystkie modyfikatory, za wyjątkiem THFA, wywołały wzrost x_k . Najbardziej efektywny okazał się MA, dla którego $x_k = 32.8\%$, następnie MB $x_k = 30.6\%$, MD $x_k = 29.8\%$. Jedynie THFA obniżył jeszcze parametr x_k do wartości 22.4%.

Właściwości mechaniczne wybranych kompozycji polimerowych przedstawiono w tab. 5.

Tabela 5. Właściwości mechaniczne modyfikowanego LDPE

Symbol	Skład	σ_1 [MPa]	ϵ_1 [%]	σ_2 [MPa]	ϵ_2 [%]	E [MPa]
A1	LDPE	12.6	28	9.4	107	45
A2	LDPE,MA	12.1	27	8.9	120	44
A3	LDPE,MB	12.0	29	9.1	110	41
A4	LDPE,MD	12.9	27	11.7	180	47
A5	LDPE,THFA	12.3	28	8.7	115	44
A10	LDPE,DCP,ZnO,MA	8.3	31	8.7	233	32
A11	LDPE,DCP,ZnO,MB	8.7	17	9.5	276	50
A12	LDPE,DCP,ZnO,MD	9.2	21	13.2	424	44
A13	LDPE,DCP,ZnO,THFA	8.5	27	8.8	253	35
A14	LDPE,ZnO,MA	8.9	20	7.0	85	44
A15	LDPE,ZnO,MB	9.2	18	6,8	75	51
A16	LDPE,ZnO,MD	9.4	21	7.2	79	45
A17	LDPE,ZnO,THFA	8.7	19	6.7	80	46
A1/2	LDPE,ZnO	9.1	19	6.9	78	49
A1/3	LDPE,DCP,ZnO	6.9	20	8.6	366	34
A7/2	LDPE,DCP	9.5	20	12.9	480	48

$\sigma_1, \epsilon_1, \sigma_2, \epsilon_2$ — odpowiednio: naprężenie i wydłużenie na granicy płynięcia, oraz naprężenie i wydłużenie przy zerwaniu, E — moduł Younga

Usieciowanie LDPE spowodowało obniżenie wartości σ_1 oraz wzrost naprężenia przy zerwaniu σ_2 , a także wydłużenia. DCP wywiera niejako dwójaki wpływ na LDPE. Z jednej strony zmniejsza stopień krystaliczności plastomeru, a w konsekwencji wartości σ_1 . Zarazem wywiera działanie sieciujące, co prowadzi do wzrostu σ_2 i ϵ_2 . Z taką interpretacją niezupełnie pozostają w zgodzie wyniki pomiarów E. Jednak różnice w wartościach modułu Younga próbek A1 i A7/2 są niewielkie, nie przekraczają 7%. Ponadto moduł Younga był oznaczony przy bardzo małym wydłużeniu, nieprzekraczającym 1%. Tak więc wspomniana rozbieżność jest spowodowana najprawdopodobniej niedokładnością pomiarów.

Dodanie do LDPE ZnO prowadzi do obniżenia wartości σ_1 , σ_2 i ε_2 , podczas gdy wartość modułu Younga jest nieznacznie większa. Zachowanie takie sugeruje, iż ZnO pełni tu funkcję nieaktywnego napełniacza. Analizując dane dotyczące kompozycji LDPE/DCP/ZnO zauważyć można obniżenie wartości σ_1 , ε_1 , σ_2 , E oraz wzrost wydłużenia przy zerwaniu ε_2 . Dodanie modyfikatorów do takiego układu powoduje w przypadku MA i THFA redukcję wartości modułu Younga i ε_2 . Obecność MB i MD powoduje wzrost właściwości mechanicznych w porównaniu z usieciowanym LDPE zawierającym jedynie ZnO.

W przypadku kompozycji LDPE/ZnO/modyfikatory nie obserwuje się żadnego znaczącego wpływu modyfikatorów na właściwości mechaniczne kompozycji, pozostają one na poziomie wartości otrzymanych w przypadku LDPE/ZnO.

Obecność modyfikatorów w LDPE (bez zawartości DCP czy ZnO) jedynie w przypadku MD spowodowała wzrost wytrzymałości na rozciąganie, co najprawdopodobniej związane jest ze wzrostem stopnia krystaliczności LDPE.

Wnioski

Zaobserwowano wpływ modyfikatorów na zawartość fazy krystalicznej w LDPE. Wyraźne objawy nukleacji i wzrostu fazy krystalicznej stwierdzono w przypadku zastosowania MD. Nasuwa się wniosek, że MD ulega kokrystalizacji z LDPE zwiększając zawartość fazy krystalicznej w układzie. Spośród pozostałych modyfikatorów przejawy udziału w krystalizacji LDPE zaobserwowano w przypadku MB. Zdolność modyfikatorów, zarówno estru n-butyloвого jak i n-dodecyłowego do nukleacji i wbudowywania się do fazy krystalicznej polimeru maleje wyraźnie wówczas, gdy w układzie znajduje się nadtlenek dikumylu, bądź tlenek cynku, albo obie te substancje razem. Związanie chemiczne wiązaniami kowalencyjnymi (zaszczepienie) lub reakcja z powierzchnią cząstek tlenku cynku utrudniają przyjęcie przez cząsteczki estru odpowiedniej orientacji i ich udział w krystalizacji polietylenu.

Stwierdzono, że ogrzewanie LDPE z DCP spowodowało z jednej strony obniżenie wartości σ_1 , z drugiej zaś wzrost naprężenia i wydłużenia przy zerwaniu próbki. Jest to najprawdopodobniej przejawem sieciowania, które powoduje ograniczenie zdolności makrocząsteczek do wzajemnej orientacji, a w konsekwencji obniżenie x_k . Dodanie do LDPE estrów jedynie w przypadku MD spowodowało wzrost wytrzymałości na rozciąganie próbek. Potwierdza to tezę o jego kokrystalizacji z LDPE. Jeżeli w układzie oprócz modyfikatorów znajdował się DCP i ZnO, to we wszystkich przypadkach nastąpił wyraźny wzrost wydłużenia próbki przy zerwaniu od 100% aż do 400% (w przypadku MD). Wydaje się, że efekt ten został wywołany obecnością wiązań jonowych w sieci polimerowej, które pełnią funkcję wiązań ślizgowych.

Literatura

1. Yanagimoto H., Akamatsu K., Gotoh K., Deki S., *J. Mater. Chem.*, **11** (2001) 2387.
2. Zaporajtchenko V., Zekonyte J., Biswas A., Faupel F., *Surface Science*, 532 – 535 (2003) 300.
3. Shibata M., Ito T., *Polymer*, **44** (2003) 5617.
4. Oh S.J., Koenig J.L., *Polymer*, **40** (16) (1999) 4703.
5. Tabtiang A., Venables R.A., *Plast. Rubber Compos.*, **28** (1) (1999) 11.
6. Severini F., Pegoraro M., Yuan L., Ricca G., Fanti N., *Polymer*, **40** (25) (1999) 7059.
7. Viksne A., Rence L., Kalnins M., *J. Macromol. Sci. Appl. Chem.*, **A35** (7&8) (1998) 1165.
8. Świątek J., Zaborski M., Ślusarski L., Włochowicz A., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **12** (1995) 882.