



Joanna Świątek-Prokop
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie

WPŁYW TLENKU CYNKU NA ZAWARTOŚĆ ORAZ BUDOWĘ FAZY KRYSTALICZNEJ W ZMODYFIKOWANYM POLIPROPYLENIE

Streszczenie

Przedmiot badań stanowił izotaktyczny polipropylen modyfikowany w obecności ZnO wybranymi estrami kwasu maleinowego i tetrahydroftalowego (maleinianem allilowym, maleinianem butylowym, malinianem dodecylovym oraz tetrahydroftalanem allilowym). Metodami spektroskopii rentgenowskiej szeroko- i wąskokątowej badano wpływ wprowadzonych substancji na strukturę izotaktycznego polipropylenu. Za pomocą tych badań określono wpływ modyfikatorów na stopień krystaliczności, udział fazy krystalicznej, wielkości kryształitów w wybranych kierunkach, grubość fazy przejściowej oraz wielki okres.

Słowa kluczowe: polipropylen, modyfikacja chemiczna, modyfikatory wielofunkcyjne, krystalizacja

Wstęp

Polipropylen jest tworzywem o najmniejszej gęstości spośród stosowanych szeroko polimerów, ze względu na swoje właściwości znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle i technice. Aby poszerzyć jeszcze obszary zastosowań prowadzi się modyfikacje fizyczne i chemiczne [1—4]. Poprzez wprowadzenie modyfikatorów wielofunkcyjnych w przypadku polietylenu zwiększa się gęstość usieciowania oraz zawartość fazy krystalicznej, co znajduje swoje odzwierciedlenie we właściwościach mechanicznych. Jednocześnie ZnO jest bar-

dzo ważnym związkiem stosowanym w optoelektronice [5—7], ale również wpływa na gęstość usieciowania i strukturę nadcząsteczkową polimerów.

Modyfikacje przeprowadza się najczęściej w stanie stopionym, wprowadzając modyfikatory na etapie przygotowywania mieszanki.

Obiekty i metody badań

Przedmiotem badań był izotaktyczny polipropylen iPP [MALEN P, Petrochemia Płock], modyfikowany w obecności tlenku cynku, za pomocą maleinianu monoallilowego [MA], maleinianu monobutyłowego [MB], maleinianu monododecyłowego [MD] oraz tetrahydroftalanu monoallilowego [THFA], które otrzymano we własnym zakresie z bezwodnika maleinowego i odpowiednich alkoholi. Właściwości poszczególnych komponentów oraz składniki kompozycji przedstawiono w tabelach 1, 2 i 3.

Tab. 1. Parametry stosowanych koagentów

Nazwa	Symbol	Stan	δ_D [J ^{1/2} /m ^{3/2}]	δ_P [J ^{1/2} /m ^{3/2}]	δ [J ^{1/2} /m ^{3/2}]
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 parametry rozpuszczalności: dyspersyjna i polarna

Tab. 2. Parametry charakteryzujące iPP

Polimer	Symbol	Gęstość [g/cm ³]	Stopień krystaliczności [%]	Parametr rozpuszczalności [J ^{1/2} /m ^{3/2}]	Temp. topnienia [°C]
Polipropylen izotaktyczny	iPP	0,920	51,6	15,8*10 ³	172

Tab. 3. Skład kompozycji z iPP [g]

	P1	P2	P3	P4	P5	P6
<i>iPP</i>	100	100	100	100	100	100
ZnO		5	5	5	5	5
MA			1,5			
MB				1,7		
MD					2,83	
THFA						2,1

Mieszanki sporządzano za pomocą mieszarki laboratoryjnej Plasti-Corder Brabender w temperaturze 190°C. Modyfikatory dodawane były w ilościach równomolowych (10 mmoli/100g) w trakcie mieszania, po stopieniu polimeru.

Badania metodą WAXS wykonano za pomocą dyfraktometru HZG-4 (Seifert – Niemcy) stosując promieniowanie $CuK\alpha$ i następujące warunki pracy: napięcie przyspieszające – 40kV, natężenie prądu anodowego – 30mA. Monochromatyzację wiązki uzyskano przez zastosowanie filtru niklowego i analizatora wysokości impulsu. Jako detektor stosowano licznik scyntylacyjny. Dyfraktogramy wykonano w przedziale kątów ugięcia od 4 do 60 stopni metodą skokową, stosując krok $0,1^\circ$ i czas zliczeń impulsów 10 s.

Badania metodą SAXS wykonano stosując kamerę Kratky’ego firmy Anton Paar (Austria) ustawioną na generatorze rentgenowskim Philips PW 1830, pracującym przy napięciu 40 kV i prądzie anodowym 30 mA. Szerokość szczeliny wejściowej wynosiła $50\mu m$, a czas ekspozycji 1800 s. Stosowano promieniowanie $CuK\alpha$, które podobnie jak w badaniach WAXS, monochromatyzowano przy pomocy filtru niklowego i analizatora wysokości impulsów. Jako detektor stosowano liniowy licznik pozycyjnie czuły PSD 50 firmy MBraun (Austria). Licznik ten umożliwia pomiar krzywej w zakresie kątowym od 0° do 6° podzielonym na 1024 kanały. Krzywe SAXS korygowano ze względu na absorpcję w próbce i oczyszczano ze zniekształceń kolimacyjnych przy pomocy programu komputerowego 3 DVIEW (Anton Paar).

Wyniki badań i ich dyskusja

Uzyskane metodą WAXS wyniki badań przedstawiono w tabeli 4.

Tab. 4. Wyniki badań metodą WAXS próbek iPP

Lp.	Skład	Stopień krystal. x_k [%]	Wymiar krystalitów z_k [nm]		Udział objętościowy fazy krystalicznej w_k [%]
			$D_{(110)}$	$D_{(040)}$	
P1	iPP	51,6	17,0	21,2	49,0
P2	iPP, ZnO	31,3	17,1	17,2	29,2
P3	iPP, ZnO, MA	55,7	12,5	16,2	53,2
P4	iPP, ZnO, MB	40,7	16,7	20,4	28,3
P5	iPP, ZnO, MD	60,1	19,7	19,7	57,6
P6	iPP, ZnO, THFA	56,8	15,6	21,0	54,3

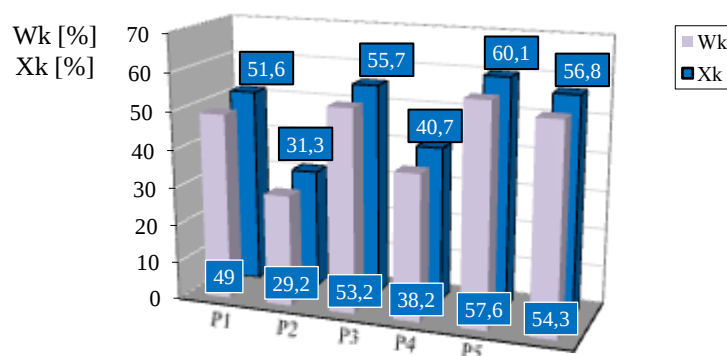
Tab. 2. Wyniki badań iPP metodą SAXS

Lp.	Skład	Średnia grubość lameli kryst. l_c [nm]	Wielki okres L [nm]		Grubość obszaru przejściowego E [nm]
			z funkcji korelacji	z jednowym. f. rozpraszania	
P1	iPP	11,0	14,3	14,5	0,5
P2	iPP, ZnO	2,5	-	7,9	0,9
P3	iPP, ZnO, MA	9,5	-	16,9	0,9
P4	iPP, ZnO, MB	5,0	-	12,9	0,8
P5	iPP, ZnO, MD	11,1	-	17,0	0,8
P6	iPP, ZnO, THFA	8,9	-	16,2	1,0

Wprowadzenie do iPP ZnO powoduje bardzo znaczne obniżenie wartości x_k – o ok. 40% w stosunku do P1, jednak jeśli do układu zostaną wprowadzone koagenty stopień krystaliczności ponownie silnie wzrasta, przy czym MD posiadający najdłuższy łańcuch alifatyczny oddziałuje najsilniej, podnosząc stopień krystaliczności do poziomu 60,1%. MA i THFA podwyższają x_k odpowiednio do 55,7% i 56,8%, a więc również do wartości wyższej niż w przypadku P1. Jedynie MB wywiera mniejszy wpływ, bowiem $x_k = 40,7\%$.

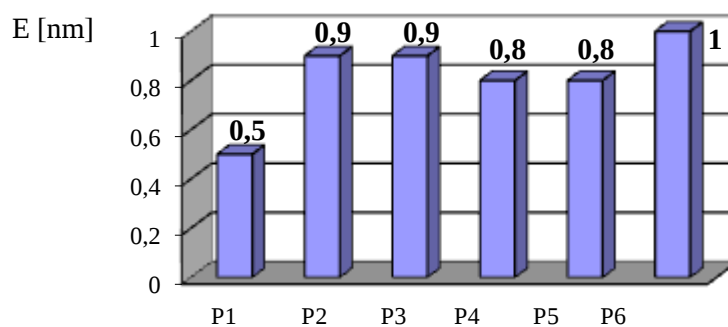
Wraz ze zmianami stopnia krystaliczności zmianom ulega udział objętościowy fazy krystalicznej, przy czym zachowane zostają zależności z analizy x_k . Największy udział objętościowy fazy krystalicznej jest w układzie zawierającym MD – $w_k = 57,6\%$, następnie THFA $w_k = 54,3\%$, MA $w_k = 53,2\%$.

O ile w przypadku powyższych koagentów zaobserwowano zwiększenie udziału objętościowego fazy krystalicznej w stosunku do wk P1, o tyle MB powoduje obniżenie tego parametru do wartości $w_k = 28,3 \%$.

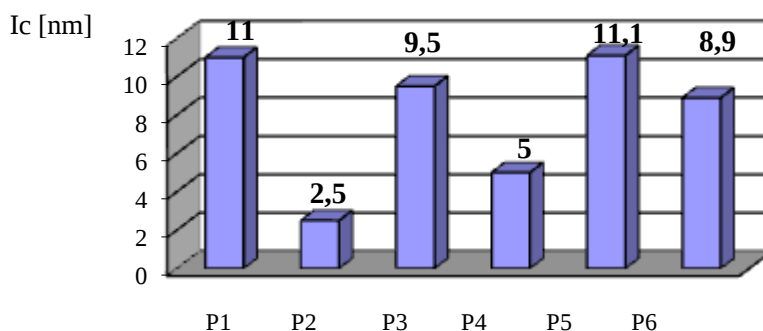


Rys. 1. Wpływ ZnO i modyfikatorów na stopień krystaliczności (x_k) i udział objętościowy fazy krystalicznej (w_k) w iPP. P1-iPP; P2-iPP,ZnO; P3 -iPP,ZnO,MA; P4-iPP,ZnO,MB; P5-iPP,ZnO,MD; P6-iPP,ZnO,THFA

Zmiany grubości obszaru przejściowego i średniej grubości lameli krystalicznej wywołanych przez ZnO i modyfikatory przedstawiają rys. 2 i 3



Rys. 2. Wpływ ZnO i modyfikatorów na grubość obszaru przejściowego (E) w iPP. P1-iPP; P2-iPP,ZnO; P3-iPP,ZnO,MA; P4-iPP,ZnO,MB; P5-iPP,ZnO,MD; P6-iPP,ZnO,THFA

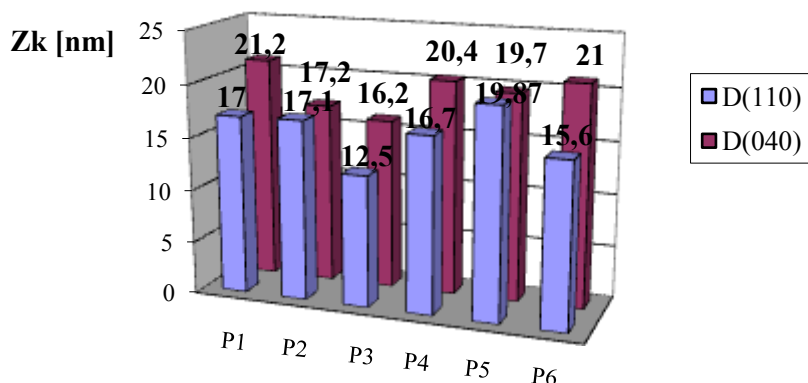


Rys. 3. Wpływ ZnO i modyfikatorów na średnią grubość lameli krystalicznych (I_c) w iPP. P1-iPP; P2-iPP,ZnO; P3-iPP,ZnO,MA; P4-iPP,ZnO,MB; P5-iPP,ZnO,MD; P6-iPP, ZnO, THFA

W stosunku do niemodyfikowanego iPP dość znacznie wzrasta grubość obszaru przejściowego – bo nawet o 100% w przypadku THFA. Jednak rozpatrując wpływ modyfikatorów w stosunku do P2, o $E = 0,9$ nm, zmiany te nie są już tak silne. MB i MD zmniejszają E o 0,1 nm do poziomu 0,8 nm, MA nie zmienia tych wartości. Jedynie THFA poszerza tę strefę o 0,1 nm do wartości 1 nm.

Dużym zmianom podlega średnia grubość lameli krystalicznej. Obecność ZnO w iPP wywołała bardzo znaczne zmniejszenie grubości lameli w badanym materiale, aż o 77,3 % od wartości 11 nm w P1 do 2,5 nm w P2. Dodanie do układu koagentów spowodowało wyraźny wzrost I_c w stosunku do P2. O 100% zwiększył I_c MB, THFA o 256%, MA o 280% oraz MD o 344%. Jednak pomimo tak silnego wzrostu I_c , wartości te zbliżają się do wielkości średniej grubości lameli krystalicznej charakterystycznej dla P1 nie przekraczając jej wartości. Jedynie w przypadku MB uzyskana grubość lameli stanowi 45% wartości I_c P1.

Wpływ ZnO i modyfikatorów na wymiar krystalitów w kierunkach D (110) i D (040) przedstawia rys.4.



Rys. 4. Wpływ ZnO i modyfikatorów na wymiar krystalitów (z_k) w iPP. P1-iPP; P2-iPP, ZnO; P3-iPP, ZnO,MA; P4-iPP, ZnO, MB; P5-iPP, ZnO, MD; P6-iPP, ZnO, THFA

ZnO dodany do układu praktycznie nie zmienia wymiaru krystalitów w kierunku D (110), za to koagenty, za wyjątkiem MD obniżają z_k . Najsilniej MA, w przypadku którego $z_k = 12,5$ nm, następnie THFA $z_k = 15,6$ nm, MB $z_k = 16,7$ nm. Tylko MD powodował wzrost wymiaru krystalitów o 2,7 nm do wielkości 19,7 nm.

W kierunku D(040) ZnO wywołał zmniejszenie z_k w stosunku do P1 o 19%; dodanie modyfikatorów, oprócz MA, podwyższa wymiar krystalitów. Najsilniej THFA do $z_k = 21$ nm, następnie MB do 20,4 nm i MD do 19,7 nm. Tylko w przypadku MA wartość z_k uległa obniżeniu o 1,0 nm w stosunku do P2 czyli do poziomu 16,2 nm. Jednak wpływ poszczególnych modyfikatorów nie był na tyle silny by zwiększyć wymiar krystalitów ponad ich wielkość w niemodyfikowanym iPP.

Wnioski

Wprowadzony do kompozycji ZnO zahamował w znacznym stopniu nukleację fazy krystalicznej, co odbiło się na wartości stopnia krystaliczności- parametr ten obniżył się o ok. 40%. Dyspersoid mineralny utrudnia przyjęcie przez makrocząsteczki odpowiedniego ułożenia w przestrzeni, budując swoją własną sieć przestrzenną wewnątrz matrycy polimerowej. Tendencję tę zmieniają modyfikatory, których reaktywność w dużej mierze zależy od długości i rodzaju podstawnika. Najsukuteczniej przeciwdziałał negatywnemu wpływowi ZnO MD posiadający najdłuższy łańcuch alifatyczny, który najprawdopodobniej ulegał

kokrystalizacji z iPP, podnosząc znacząco stopień krystaliczności- do poziomu 60,1%, wyższego nawet w porównaniu z niemodyfikowanym iPP.

Równie silnym zmianom podlega grubość lameli krystalicznych, przy czym zmiany te są, zgodnie z oczekiwaniami, analogiczne do zmian stopnia krystaliczności. ZnO znacząco obniża wartość I_c , zaś w obecności modyfikatorów wartości te powracają do poziomu charakterystycznego dla iPP.

Z technicznego punktu widzenia najbardziej obiecujący jest układ iPP, ZnO, MD, w którym negatywny wpływ ZnO na stopień krystaliczności i związane z tym właściwości mechaniczne zostaje zniwelowany przez modyfikator.

LITERATURA

- [1] Libster D., Aserin A., Garti N., Advanced nucleating agents for polypropylene, *Polymers for Advanced Technologies*, Volume 18, Issue 9, 2007, s. 685–695.
- [2] Balart J., Fombuena V., Balart R., España J. M., Navarro R., Fenollar O., Optimization of adhesion properties of polypropylene by surface modification using acrylic acid photografting, *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 116, Issue 6, 2010, s. 3256–3264.
- [3] Taik Lee K., Goddard J., Hotchkiss J.H., Plasma modification of polyolefin surfaces, *Packaging Technology and Science*, Volume 22, Issue 3, 2009, s. 139–150.
- [4] Zhu S-H., Tzoganakis C., Effect of interfacial strengthening in blends of reclaimed rubber and polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 118, Issue 2, 2010, s. 1051–1059.
- [5] Szyszka B., Transparente und leitfähige Oxidschichten, *Vakuum in Forschung und Praxis*, Volume 13, Issue 1, 2001, s. 38–45.
- [6] Juárez-Díaz G., Martínez J., M. L. García-Cruz, Peña-Sierra R., García J. A., Pacio M., Hall effect and conductivity in zinc oxide (ZnO) doped by thermal diffusion of indium and copper, *Physica status solidi (c)*, Volume 7, Issue 3–4, 2010, s. 957–959.
- [7] Da-Peng L., Guo-Dong L., Yan S., Jie-Sheng Ch., Highly Luminescent ZnO Nanocrystals Stabilized by Ionic-Liquid Components, *Angewandte Chemie*, Volume 118, Issue 44, 2006, s. 7530–7533.

Joanna Świątek-Prokop
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie

INFLUENCE OF ZINC OXIDE ON STRUCTURE AND CONTENT OF CRYSTALLINE PHASE IN MODIFIED POLIPROPYLENE

Summary

The object of investigation was isotactic polypropylene modified in the presence of zinc oxide by following monoesters: allyl maleate, butyl maleate, dodecyl maleate, monoallyl tetrahydrophthalate. The obtained samples were characterized by: wide angle X-ray scattering (WAXS), small angle X-ray scattering (SAXS). The influence of modifiers on some aspects of crystallization of iPP (degree of crystallinity, magnitude of crystal area, thickness of transition layers, and long period) was discussed. The most useful modifier occurs monododecyl maleate.

keywords: polypropylene, chemical modification, multifunctional modifiers, crystallization