

SURFACE STRUCTURE AND ENERGY OF POLYETHYLENE MODIFIED WITH MULTIFUNCTIONAL MODIFIERS

J. Świątek-Prokop, J. Świątek*

Instytut Edukacji Technicznej, * Instytut Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

ABSTRACT

Low density polyethylene [LDPE] modified with a new group of modifiers, containing carboxyl groups, was chosen for investigation. Zinc oxide [ZnO] and dicumyl peroxide [DCP] were added to some systems. In this paper, the main interest was in surface energy and structure of the system, determined using wet angle measurement method and Fourier transform infrared spectroscopy- attenuated total reflection method FTIR-ATR.

Modification leads to changes of surface energy, especially its polar component. It was observed, when ZnO and DCP were not added to the LDPE. It seems, that modifiers migrated on the surface. In another way, an organic initiator promoted the formation of macro-radicals which combined with maleic groups in grafting reaction.

WSTĘP

Szerokie spektrum zastosowań materiałów polimerowych sprawia, że znajdują się one w polu zainteresowania wielu badaczy. Poszukiwane są materiały spełniające coraz to wyższe wymagania techniczne a zarazem pozwalające zachować prostotę produkcji. Dużą i interesującą klasę, ze względu na swoją dostępność, właściwości i niską cenę stanowią poliolefiny, a w szczególności polietylen i polipropylen. Celowym wydaje się poszukiwanie takich modyfikatorów, które pozwoliłyby na ich jeszcze większe wykorzystanie.

Dużym zainteresowaniem cieszą się modyfikatory wielofunkcyjne, zawierające grupy karboksylowe, pozwalające na wielokierunkową zmianę właściwości polimerów. Modyfikacja prowadzona jest w stanie stopionym polimeru w obecności inicjatora wolnych rodników, np. nadtlenu dikumylu. W przypadku wcześniejszego wprowadzenia tlenku metalu (np. ZnO, MgO, CaO) tworzą się klastery jonowe pełniące funkcje węzłów sieci.

Skuteczność ich działania została potwierdzona w przypadku elastomerów¹⁻³ jak również częściowo w przypadku termoplastów⁴⁻⁵, chociaż tym ostatnim przypadku mechanizm oddziaływania modyfikatorów z matrycą polimerową nie został jeszcze do końca wyjaśniony.

OBIEKTY BADAŃ

Obiekt badań stanowił polietylen małej gęstości (LDPE, Malen E, Petrochemia Płock), który poddawany był modyfikacji estrami kwasu maleinowego: maleinianem monoallilowym (MA), maleinianem monobutylowym (MB), maleinianem monododecyłowym (MD) oraz tetrahydroftalanem monoallilowym (THFA). Wymienione monoestry były syntezowane we własnym zakresie z bezwodnika maleinowego lub tetrahydroftalowego oraz odpowiednich alkoholi.

Jako substancję sieciującą zastosowano nadtlenuk dikumylu (DCP, 92%, Merck Schuhardt, Niemcy), do niektórych kompozycji dodawano również tlenek cynku (ZnO). Parametry poszczególnych modyfikatorów przedstawiono w tabeli 1.

Modyfikatory dodawano w ilościach równomolowych (10 mmoli / 100g LDPE). Mieszanki z LDPE sporządzano za pomocą mieszarki laboratoryjnej Plasti-Corder Brabender w temperaturze 160 °C. Modyfikatory oraz DCP i ZnO dodawane były w trakcie mieszania, po stopieniu polimeru.

Tabela 1. Parametry 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

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

Skład kompozycji przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Skład kompozycji z LDPE [g.]

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

METODY BADAŃ

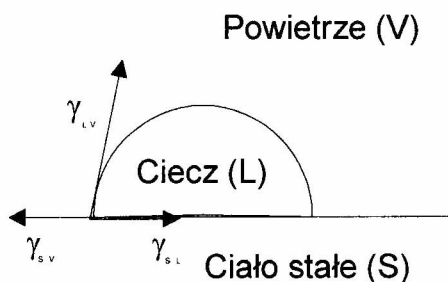
Energia powierzchni ciała stałego jest charakterystyczną cechą decydującą o takich właściwościach jak: zwilżalność, adhezja, zdolności sorpcyjne. W przypadku polimerów, wielu autorów⁶⁻⁹ oblicza energię powierzchni na podstawie pomiaru kąta zwilżania powierzchni cieczami małowcząsteczkowymi. Jeśli kropla cieczy nie rozplywa na się na powierzchni badanego materiału, to osiąga się stan równowagi pomiędzy trzema fazami: stałą ciekłą, gazową.

Stan równowagi w układzie przedstawionym na rys.1 opisuje równanie Young'a¹⁰:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \Theta \quad (1)$$

gdzie indeksy:

SV, LV – odnoszą się odpowiednio do ciała stałego i cieczy znajdujących się w równowadze z fazami gazową i ciekłą,
SL – do oddziaływań ciało stałe – ciecz.



Rysunek 1. Schemat ilustrujący zasadę pomiaru energii powierzchniowej metodą kąta zwilżania. γ_{sv} – napięcie powierzchniowe ciało stałe-powietrze, γ_{sl} – napięcie powierzchniowe ciało stałe-ciecz, γ_{lv} – napięcie powierzchniowe ciecz-powietrze

Niektórzy autorzy obliczali energię powierzchniową na podstawie wzorów Young'a¹⁰ i Dupré¹¹, według następujących zależności:

$$W_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (2)$$

$$W_{sl} = \gamma_l (1 + \cos \Theta_{sl}) + \Pi_e \quad (3)$$

$$W_{sl} = I_{sl}^d + I_{sl}^p \quad (4)$$

gdzie:

γ_s ($\gamma_s = \gamma_{sv}$) i γ_l ($\gamma_l = \gamma_{lv}$) odpowiednio energia powierzchniowa ciała stałego i cieczy,

I_{sl}^d , I_{sl}^p – oddziaływanie pomiędzy ciałem stałym a cieczą odpowiednio natury dyspersyjnej lub polarnej,

Π_e – wpływ ciśnienia kropli cieczy na wartość kąta zwilżania ($\Pi_e \geq 0$).

Fowkes¹² zaproponował następujące równanie:

$$I_{SL} = 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} \quad (5)$$

gdzie:

γ_L^d , γ_S^d – składowe dyspersyjne energii powierzchniowej cieczy i ciała stałego, odpowiednio.

Całkowitą energię powierzchniową polimerów przedstawia zależność:

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (6)$$

Składowa polarna może być dalej rozdzielona na oddziaływania typu:

dipol trwały-dipol trwały,

dipol trwały – dipol indukowany,

wiązanie wodorowe.

Warunki pomiarów

Na powierzchnię płaskiej, odtłuszczonej próbki nanoszono za pomocą strzykawki Hamiltona, krople cieczy (tab.3) o objętości ok. 2 μ l.

Kroplę cieczy fotografowano w różnych odstępach czasu τ , następnie mierzono kąt i przez ekstrapolację do $\tau = 0$ uzyskiwano wartość Θ . Korzystając ze wzorów (1-5) obliczono γ_S , γ_S^d , γ_S^p .

Tabela 3. Energie powierzchniowe cieczy zastosowanych do oznaczania energii powierzchniowej LDPE oraz ich składowe

Ciecz	En. powierzchniowa i jej składowe [J/m ²] * 10 ⁻³		
	γ_L	γ_L^d	γ_L^p
Woda destylowana	72,6	21,6	51,0
Gliceryna	63,4	37,0	26,4
Formamid	58,2	39,5	18,7
Dijodometan	50,8	48,5	2,3
α -bromonaftalen	44,6	44,6	0

γ_L - całkowita energia powierzchniowa, γ_L^d , γ_L^p - składowe dyspersyjna i polarna energii powierzchniowej.

W celu poznania budowy warstwy powierzchniowej zmodyfikowanego polietylenu zastosowano metodę całkowitego wewnętrznego odbicia FTIR-ATR. W metodzie tej badana substancja przylega do kryształu o dużej gęstości. Na powierzchnię graniczną kieruje się promieniowanie podczerwone. Efekt całkowitego wewnętrznego odbicia uzyskuje się, gdy promieniowanie pada od strony ośrodka o większej gęstości optycznej (pryzmat o współczynniku załamania n_1) na próbkę (o współczynniku załamania n_2) pod kątem Θ większym od kąta granicznego Θ_{gr} dla odbicia całkowitego, wg. równania:

$$\sin \Theta_{gr} = \frac{n_2}{n_1} \quad (7)$$

Podczas odbicia fala elektromagnetyczna wnika w ośrodek na głębokość rzędu długości fali. Głębokość penetracji zależy od długości fali promieniowania, jego kąta padania oraz stosunku współczynników załamania n_2/n_1 , według równania¹³

$$d_p = \frac{\lambda}{2\Pi \left(\sin^2 \Theta - \frac{n_2}{n_1} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (8)$$

gdzie:

d_p – głębokość penetracji,

λ – długość fali promieniowania,

Θ – kąt padania.

Warunki pomiarów

W badaniach wykorzystano kryształ z selenku cynku, liczba odbić wiązki od podłoża wynosiła 32, rozdzielczość 2 cm^{-1} , zakres długości fal $600\text{--}6000 \text{ cm}^{-1}$. Badano 3 rodzaje próbek z LDPE.

bezpośrednio po usieciowaniu

po upływie 6 miesięcy po usieciowaniu,

po poddaniu próbek działaniu wody przez okres 2 tygodni.

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Wyniki badań wpływu modyfikatorów na energię powierzchniową LDPE, oznaczoną metodą zwilżania cieczami małowcząsteczkowymi przedstawia tab.4.

Z analizy przytoczonych danych wynika, że w układzie LDPE/modyfikator następuje niewielki wzrost składowej polarnej energii powierzchniowej. Przy czym najsilniejszy efekt spowodowały MA i THFA, co tłumaczyć można dyfuzją obu modyfikatorów na powierzchnię LDPE. Mniejszy wpływ MB i MD jest spowodowany większymi rozmiarami podstawników alifatycznych oraz ich zdolnością do kokrystalizacji z LDPE.

Tabela 4. Wpływ modyfikatorów na energię powierzchniową LDPE [mJ/m^2]

Symbol	Skład	γ_s^D	γ_s^P	γ_s
A1	LDPE	35.7	8.6	44.3
A1/3	LDPE, DCP, ZnO	35.5	8.2	43.7
A2	LDPE, MA	33.3	12.4	45.7
A3	LDPE, MB	33.6	11.3	44.9
A4	LDPE, MD	34.0	10.1	44.1
A5	LDPE, THFA	33.7	12.1	45.8
A10	LDPE, DCP, ZnO, MA	36.9	7.2	44.1
A11	LDPE, DCP, ZnO, MB	33.3	10.2	43.5
A12	LDPE, DCP, ZnO, MD	37.8	5.3	43.1
A13	LDPE, DCP, ZnO, THFA	35.9	7.5	43.4

γ_s^D , γ_s^P – składowa dyspersyjna i polarna energii powierzchniowej, γ_s – sumaryczna energia powierzchniowa.

Dodanie ZnO oraz modyfikatorów w zasadzie nie wpływa na wielkość składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej. Różnice pomiędzy poszczególnymi wartościami są niewielkie.

Okazało się, że LDPE usieciowany DCP i zawierający ZnO ma zbliżoną składową polarną energii powierzchniowej do pierwotnego LDPE.

Dodanie oprócz koagentów również ZnO i DCP prowadzi do zmniejszenia wartości γ_s^P w porównaniu z wpływem samych koagentów. Potwierdza to hipotezę o sorpcji maleinianów na powierzchni tlenku zachodzącej wskutek oddziaływań z ich grupami karboksylowymi lub ich zaszczepieniem na makrocząsteczkach LDPE w wyniku reakcji rodnikowych. Chemosorpcja przy udziale grup karboksylowych na powierzchni tlenku cynkowego lub zaszczepienie uniemożliwia migrację modyfikatora w ośrodku polimerowym na powierzchnię próbki.

Wpływ modyfikatorów na budowę powierzchni LDPE zbadano metodą FTIR-ATR. Szczególny nacisk położono na wyjaśnienie kwestii, czy cząsteczki polarnego modyfikatora migrują w matrycy niepolarnego polimeru, co ma szczególne znaczenie z punktu widzenia jego właściwości adhezyjnych. Porównywano absorbancję promieniowania o długości fali charakterystycznej dla grupy karbonylowej tzn. 1720 cm^{-1} z absorbancją promieniowania o długości fali 1460 cm^{-1} odpowiadającej grupie CH_2 , przyjętej jako standard wewnętrzny dla LDPE. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Wyniki badań powierzchni LDPE metodą FTIR- ATR

Symbol	Skład	C ₁	C ₂	C ₃
A1	LDPE	–	–	–
A2	LDPE,MA	–	0,25	4,3
A3	LDPE,MB	0,17	0,20	1
A4	LDPE,MD	4,8	4,20	3,20
A5	LDPE,THFA	0,16	0,51	4,65
A6	LDPE,DCP,MA	–	0,23	8,25
A7	LDPE,DCP,MB	0,14	0,19	4,14
A8	LDPE,DCP,MD	0,17	0,15	2,15
A9	LDPE,DCP,THFA	0,16	0,23	5,10
A10	LDPE,DCP,ZnO,MA	0,12	0,19	0,20
A11	LDPE,DCP,ZnO,MB	0,025	0,028	0,041
A12	LDPE,DCP,ZnO,MD	0,046	0,036	0,048
A13	LDPE,DCP,ZnO,THFA	0,25	0,28	0,32

C₁, C₂, C₃ – stosunek absorbancji grupy karbonylowej przy $\lambda=1720\text{ cm}^{-1}$ do absorbancji grupy CH₂ $\lambda=1460\text{ cm}^{-1}$ w próbkach bezpośrednio po wyprasowaniu, po upływie 6 miesięcy od wyprasowania, po działaniu wody

Zaobserwowano, że stężenie modyfikatorów na powierzchni próbki w niewielkim stopniu zależało od czasu. Jedynie w przypadku układu LDPE/modyfikator (bez DCP i ZnO) występuje w kilku przypadkach niewielki wzrost stężenia grup karbonylowych na powierzchni badanych próbek. Dostyć nieoczekiwanie biorąc pod uwagę wyniki oznaczeń energii powierzchniowej (tab. 4) najsilniej na powierzchni ujawnia się MD.

Widoczny jest bardzo wyraźny wpływ wody na występowanie modyfikatorów na powierzchni. Zaobserwowano wielokrotny wzrost ich stężenia. Najsilniej migrowały, zgodnie z wcześniejszymi wynikami oznaczeń energii powierzchniowej, MA i THFA, a w mniejszym stopniu MB. Jedynie w przypadku MD, nieoczekiwanie pod wpływem wody obniżyło się stężenie grup karbonylowych na powierzchni. Jednak zachowanie się tego modyfikatora w ośrodku polimerowym jest wyjątkowe. Pojawia się on bowiem w dużej ilości na powierzchni próbek LDPE, bezpośrednio po ich sporządzeniu. Duży podstawnik alifatyczny w cząsteczce MD zwiększa jego rozpuszczalność w LDPE. Podczas ochładzania próbek, mimo zdolności MD do kokryształizacji z LDPE, w masie próbki powstaje duży gradient stężenia modyfikatora co stanowi siłę napędową jego migracji. Pozostałe, znacznie bardziej polarne modyfikatory, ulegają prawdopodobnie asocjacji w niepolarnym ośrodku polimerowym, co przeciwdziała ich szybkiej migracji. Woda rozpuszcza jedynie warstwę powierzchniową MD natomiast nie powoduje jego dalszej migracji na powierzchnię, ponieważ w międzyczasie uległ on kokryształizacji.

Podobne zależności uwidoczniły się w układzie LDPE/DCP, modyfikator. Upływ czasu w niewielkim stopniu wpływał na migrację estrów. Dopiero

obecność wody silnie zwiększyła stężenie grupy karbonylowej na powierzchni badanego materiału. Tak jak w poprzednio analizowanym układzie, stosunek absorbancji porównywanych grup rośnie najsilniej w przypadku MA i THFA odpowiednio do wartości 8.25 i 5.10. Następnie w przypadku MB do 4.14 i MD 2.15. Na pozór nieoczekiwane wysokie wartości C_3 , w przypadku kompozycji LDPE/modyfikator/DCP są przejawem, przynajmniej w istotnej części, migracji nie samych modyfikatorów, lecz acetofenonu lub acetonu. Acetofenon jest produktem rozpadu wtórnego DCP a w istocie rodników oksykumylowych. Aceton powstaje w wyniku jonowego rozpadu DCP. Rozpad jonowy zachodzi w środowisku kwaśnym, a taki odczyn mają modyfikatory zawierające grupy karboksylowe.

W układzie LDPE/DCP,ZnO, modyfikator również nie obserwowano migracji koagentów wraz z upływem czasu. Jednakże w tym przypadku efekt działania wody na powierzchnię próbek jest wielokrotnie mniejszy. Wprowadzie w przypadku MA i MB parametr C_3 wzrósł dwukrotnie, ale stężenie modyfikatorów na powierzchni próbek bezpośrednio po ich wyprasowaniu, było średnio sześciokrotnie mniejsze niż we wcześniej analizowanych układach. Potwierdza to tezę, że estry wiążą się z ZnO, co uniemożliwia ich migrację na powierzchnię materiału. Tlenek cynku zapobiega więc również jonowemu rozpadowi DCP. Tak więc na powierzchni nie pojawiają się ani modyfikatory ani aceton.

Z analizy danych zamieszczonych w tab. 5 wynika, że powodem immobilizacji cząsteczek modyfikatorów w matrycy polimerowej są przede wszystkim ich reakcje z ZnO a szczepienie rodnikowe, pod wpływem DCP ma mniejsze znaczenie.

Na powierzchni próbek może się pojawiać acetofenon, który jest produktem rodnikowego wtórnego rozpadu rodników oksykumylowych. Stężenie acetofenonu w próbce zależy od reaktywności ośrodka względem rodników oksykumylowych.

WNIOSKI

Stwierdzono wpływ modyfikatorów na energię powierzchniową LDPE, a przede wszystkim jej składową polarną. Wzrost składowej polarnej był szczególnie wyraźny (rzędu 30%) wówczas, gdy modyfikatory stanowiły wyłączny składnik kompozycji. Nasuwa się wniosek, że występowała ich migracja i wzrost stężenia w warstwie wierzchniej próbki. Wzrostu składowej polarnej nie obserwowano wówczas, gdy oprócz monoestru do kompozycji wprowadzono nadtlenek dikumylu lub tlenek cynku, albo obie te substancje jednocześnie. Wskutek zaszczepienia monoestru na makrocząsteczkach polietylenu pod wpływem nadtlenku lub reakcji grup karboksylowych z powierzchnią ZnO następowało zahamowanie ruchliwości jego cząsteczek w ośrodku polimerowym i możliwość migracji na powierzchnię. Również wyniki badań metodą FTIR-ATR wskazują na możliwość migracji cząsteczek modyfikatorów na powierzchnię próbek. Zjawisko to

występowało szczególnie wyraźnie wówczas, gdy badany materiał poddany był wcześniejszemu działaniu wody. Wówczas stężenie grup karboksylowych na powierzchni wzrastało nawet 40-krotnie (w przypadku MA i THFA).

LITERATURA

- [1] Oh S.J., Koenig J.L.: *Polymer*, 40(16) (1999) 4703.
- [2] Tabtiang A., Venables R.A.: *Plast. Rubber Compos.*, 28(1) (1999) 11.
- [3] Severini F., Pegoraro M., Yuan L., Ricca G., Fanti N.: *Polymer* 40(25) (1999) 7059.
- [4] Viksne A., Rence L., Kalnins M.: *J. Macromol. Sci. Appl. Chem.*, A35 (7&8) (1998) 1165.
- [5] Świątek J., Zaborski M., Ślusarski L., Włochowicz A.: *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 12 (1995), 882.
- [6] Schultz J., Nardin M.: *Modern Approaches to Wettability; Theory and Applications*, ed. Malcolm E. Schrader I Georg Loeb., Plenum Press, New York 1992.
- [7] Owens D.K., Wendt R.C.: *Appl. Polym. Sci.*, 13 (1969) 1740.
- [8] Dann J.R.: *Colloid Interface Sci.*, 32 (1970) 321.
- [9] Kaelble D.H.: *Adhesion*, 2 (1970) 66.
- [10] Young T.: *Philos. Trans. Royal Soc.*, 95 (1805) 65.
- [11] Duprè A.: w *Theorie Mecanique de la Chaleur*, ed. Gauthier-Villars, Paris (1869) 369.
- [12] Fowkes F.M.: *Ind. Eng. Chem.*, 56 (1964) 40.
- [13] Szczepaniak W.: *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa 1996.