PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2013, t. I

Joanna Świątek-Prokop
Akademia im. Jana Długosza
Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa,
e-mail: j.swiatek.prokop@interia.pl

WPŁYW MODYFIKACJI CHEMICZNEJ NA POZIOM BEZPIECZEŃSTWA TECHNICZNEGO ELEMENTÓW WYKONANYCH Z POLIETYLENU MAŁEJ GĘSTOŚCI

Streszczenie. Przedmiotem badań był polietylen małej gęstości poddany modyfikacji chemicznej za pomocą estrów kwasu maleinowego – maleinianu allilowego, maleinianu butylowego, maleinianu dodecylowego oraz tetrahydroftalanu allilowego. Do części próbek została wprowadzona ponadto substancja sieciująca – nadtlenek dikumylu oraz dyspersoid mineralny – ZnO. Zbadano wpływ modyfikatorów na właściwości mechaniczne. Najbardziej skutecznym modyfikatorem okazał się maleinian dodecylowy, który w obecności nadtlenku dikumylu oraz tlenku cynku zwiększył znacząco wytrzymałość materiału.

Słowa kluczowe: polietylen, modyfikacja chemiczna, bezpieczeństwo techniczne.

Wstęp

Zastosowanie polimerów jako materiałów konstrukcyjnych wzrasta z każdym rokiem. Szczególną grupę stanowią poliolefiny, a wśród nich polietylen, którego właściwości zmieniają się w szerokim zakresie w zależności od stopnia usieciowania czy stopnia krystaliczności. O bezpieczeństwie technicznym w dużej mierze decyduje wytrzymałość na rozciąganie materiału oraz wartość modułu Young'a. Przeprowadzane modyfikacje fizyczne i chemiczne mają na celu poprawę tych wskaźników [1–5]. Wprowadzenie estrów kwasów maleinowego jest stosowane na skalę techniczną w przypadku elastomerów; przeprowadzone badania wskazują, iż podobnych rezultatów można się spodziewać także w przypadku plastomerów.

Obiekt badań i metody badawcze

Przedmiot badań stanowił polietylen małej gęstości [LDPE] (Malen E, Petrochemia Płock) modyfikowany za pomocą następujących estrów kwasu maleinowego: maleinianu monoallilowego [MA], maleinianu monobutylowego [MB] oraz maleinianu monododecylowego [MD]. Estry zostały zsyntezowane we własnym zakresie. Modyfikacja przeprowadzana była w stanie stopionym polimeru zaś modyfikatory wprowadzane były w ilościach równomolowych 10 mmoli/100 g LDPE. Do części próbek wprowadzony został dyspersoid mineralny o charakterze alkalicznym – ZnO oraz substancja sieciująca – nadtlenek dikumylu (DCP 92%, Merck Schuhardt Niemcy).

Tab. 1. Skład kompozycji z LDPE w [g]

	LDPE	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	5	1,5				1,5
A7	100	5		1,7			1,5
A8	100	5			2,83		1,5
A9	100	5				2,1	1,5
A10	100	5	1,5				
A11	100	5		1,7			
A12	100	5			2,83		
A13	100	5				2,1	
A14	100						1,5
A15	100	5					
A16	100	5					1,5

Tab. 2. 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	16,61
Maleinian dodecylowy	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

Statyczna próba wytrzymałości na rozciąganie została przeprowadzona na próbkach wiosełkowych małych na maszynie wytrzymałościowej firmy Zwick.

Wyniki badań. Dyskusja

Uzyskane wyniki właściwości mechanicznych zmodyfikowanego LDPE przedstawione są w tab. 3.

Tab. 3 Właściwości mechaniczne zmodyfikowanego LDPE

Nr	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	13,9	28	12,7	180	49
A5	LDPE, THFA	12,3	28	8,7	115	44
A6	LDPE, DCP, ZnO, MA	8,3	31	8,7	233	32
A7	LDPE, DCP, ZnO, MB	8,7	16	11,2	276	52
A8	LDPE, DCP, ZnO, MD	14,2	25	13,2	424	55
A9	LDPE, DCP, ZnO, THFA	8,5	27	8,8	253	35
A10	LDPE, ZnO, MA	8,9	20	7,0	85	44
A11	LDPE, ZnO, MB	9,2	18	6,8	75	51
A12	LDPE, ZnO, MD	9,4	21	7,2	79	45
A13	LDPE, ZnO, THFA	8,7	19	6,7	80	46
A14	LDPE, DCP	9,5	20	12,9	480	48
A15	LDPE, ZnO	9,1	19	6,9	78	49
A16	LDPE, DCP, ZnO	7,1	21	8,6	366	34

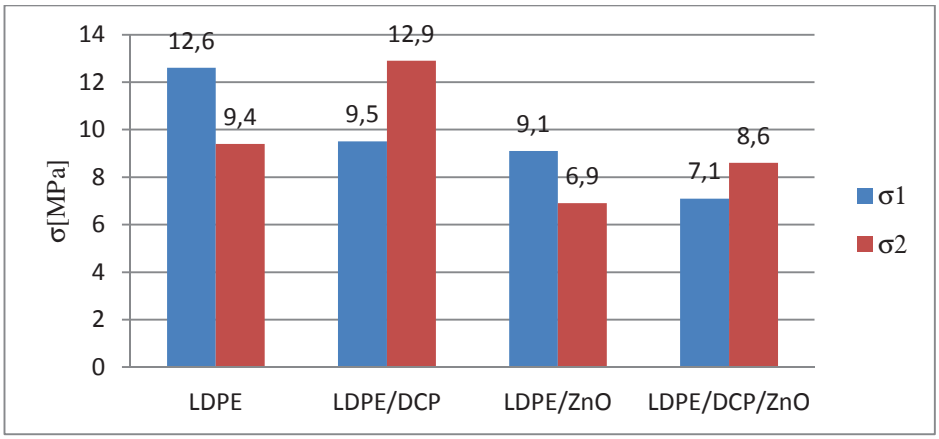
σ_1 – naprężenie maksymalne lub granica sprężystości, ε_1 – wydłużenie przy σ_1, σ_2, ε_1 – odpowiednio naprężenie i wydłużenie przy zerwaniu, E – moduł Younga

Wprowadzenie DCP, poprzez usieciowanie materiału, wpłynęło na obniżenie wartości σ_1, z jednoczesnym zwiększeniem naprężenia oraz wydłużenia przy zerwaniu. DCP w LDPE powoduje, z jednej strony, zmniejszenie stopnia krystaliczności, co znajduje w odzwierciedlenie w wielkości σ_1, ale jednocze-

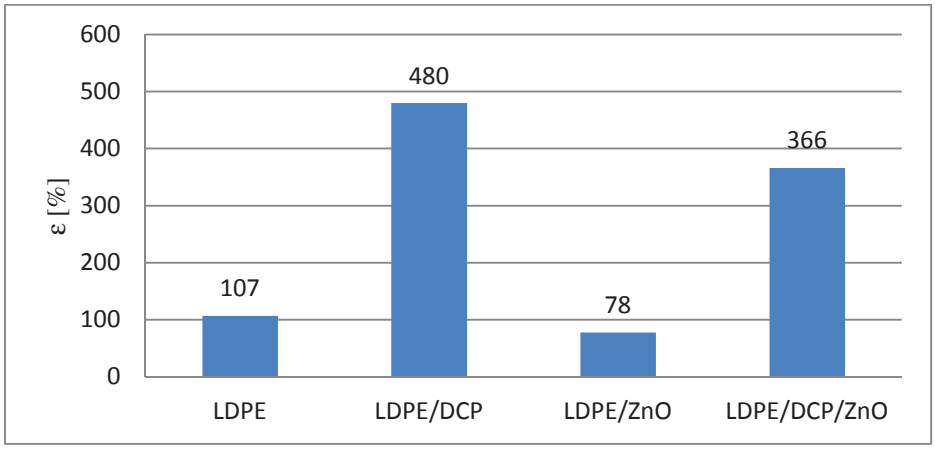
śnie sieciując polimer, wpływa na wzrost σ_2 i ε_2. W przypadku ε_2 jest to znaczny wzrost – z poziomu 107% do 480%.

Wprowadzenie do plastomeru dyspersoidu mineralnego doprowadziło do obniżenia wartości σ_1, σ_2 i ε_2 z jednoczesnym nieznacznym wzrostem wartości modułu Younga. Uzyskane wyniki sugerują, że ZnO pełni tu rolę nieaktywnego napełniacza.

W układzie, gdy do LDPE wprowadzono i DCP i ZnO, zauważyć można zmniejszenie wartości σ_1, ε_1, σ_2 i E oraz wzrost wydłużenia przy zerwaniu o 342% w stosunku do niemodyfikowanego LDPE.



Rys. 1. Wpływ DCP i ZnO na wartość σ_1, σ_2

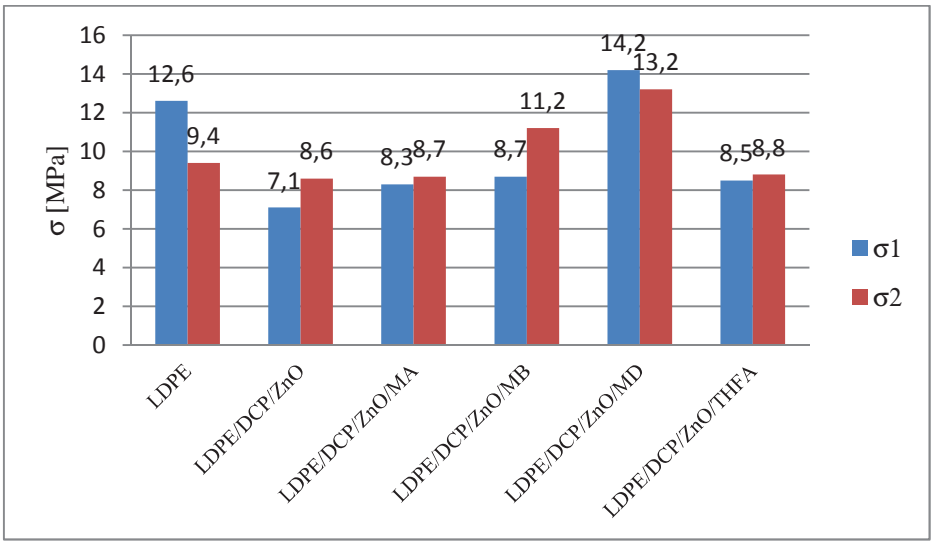


Rys. 2. Wpływ DCP i ZnO na wartość wydłużenia przy zerwaniu

Jednoznacznie widać, iż ZnO powoduje niewielkie obniżenie wartości ε_2, zaś DCP jej zwiększenie, co również zamanifestowało się, gdy w układzie znalazło się i DCP i ZnO. Spowodowane jest to najprawdopodobniej adsorpcją polarnego DCP na cząsteczkach ZnO, w wyniku czego część DCP zostaje zużyta na zmodyfikowanie LDPE oraz jego degradację, a także mocniejsze usieciowanie w okolicy ZnO.

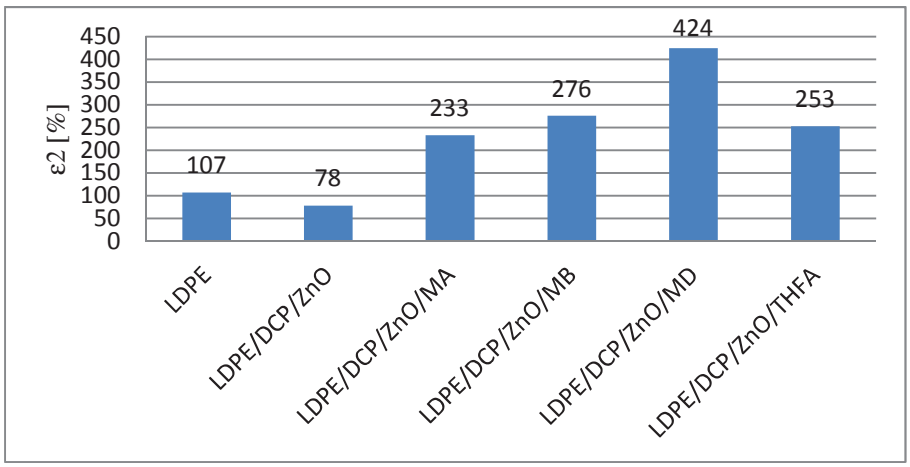
W przypadku układu LDPE, ZnO modyfikatory nie wpłynęły w sposób znaczący na właściwości mechaniczne materiału, pozostają one na poziomie mieszanki LDPE, ZnO.

Najciekawszą od strony technicznej jest mieszanka zawierająca LDPE, DCP, ZnO i modyfikatory. Wprowadzenie MA lub THFA spowodowało zmniejszenie wartości modułu Younga i ε_2. W przypadku obecności MB i MD zaobserwowano wzrost właściwości mechanicznych w odniesieniu do usieciowanego LDPE zawierającego jedynie ZnO.

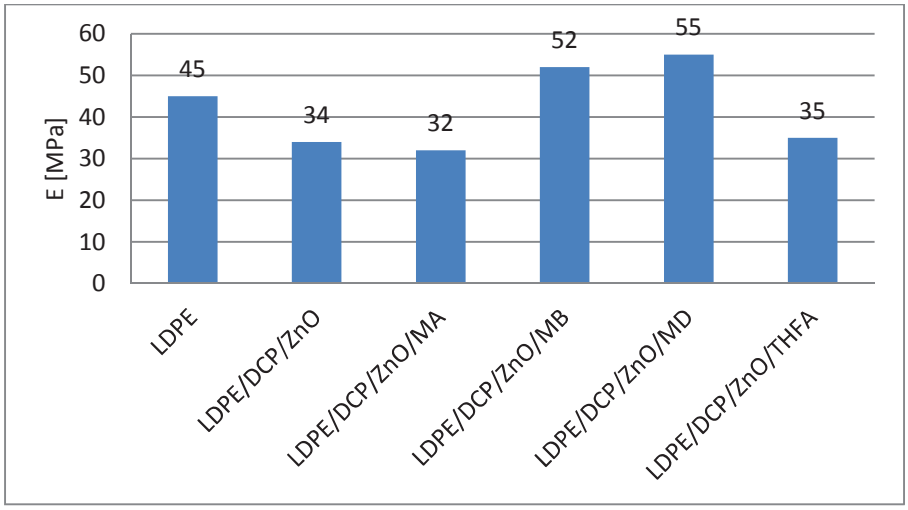


Rys. 3. Wpływ modyfikatorów na wartość σ_1, σ_2 w kompozycji LDPE, DCP, ZnO

Wyraźnie wzrasta wartość σ_1, σ_2 w przypadku MD, co pozwala na stosowanie elementów wykonanych z takiej kompozycji przy większych naprężeniach rozciągających. Jednocześnie wzrastają właściwości plastyczne materiału – wydłużenie przy zerwaniu wzrasta prawie czterokrotnie, z poziomu 107% dla LDPE i 78% dla LDPE, DCP, ZnO do wartości 424%. Obecność koagentów powoduje najprawdopodobniej powstanie wiązań jonowych wewnątrz łańcucha polimerowego, które pełnią rolę ślizgowych węzłów sieci. Najskuteczniejszy okazał się tu MD.



Rys. 4. Wpływ modyfikatorów na wartość wydłużenia przy zerwaniu w układzie LDPE, DCP, Zno/modyfikator



Rys. 5. Wpływ modyfikatorów na wartość modułu Younga w układzie LDPE, DCP, ZnO/modyfikator

Również w określeniu modułu Younga najlepsze efekty uzyskano w przypadku MD i MB, co dobrze koreluje z wcześniej uzyskanymi wynikami stopnia krystaliczności, które nasuwały wniosek, że zarówno MD, jak i MB wpływają na nukleację i zwiększenie zawartości fazy krystalicznej.

Wprowadzenie koagentów do LDPE niezawierającego ani DCP, ani ZnO tylko w przypadku MD wywołało zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie, co najprawdopodobniej jest efektem wzrostu stopnia krystaliczności.

Wnioski

Zastosowanie modyfikatorów wielofunkcyjnych może wpłynąć na podniesienie bezpieczeństwa technicznego wyrobów wykonanych z polietylenu małej gęstości. Przy zachowaniu współczynnika bezpieczeństwa na odpowiednim poziomie pozwala na zwiększenie dopuszczalnych naprężeń o ok. 100% w przypadku MD, poszerzając zakres zastosowań technicznych LDPE. Dodatkowo koagent ten zwiększa wartość modułu Younga o ok. 60% w stosunku do kompozycji LDPE, DCP, ZnO. Wpływ pozostałych modyfikatorów nie jest tak jednoznaczny i należy go rozpatrywać w aspekcie poszczególnych zastosowań.

Z technicznego punktu widzenia, najbardziej korzystny jest układ, gdy do mieszanki zawierającej LDPE oraz substancję sieciującą i dyspersoid mineralny wprowadzimy MD lub MB.

Literatura:

[1] Bijan Adl-Zarrabi, Sung-Woo Cho, Mikael Skrifvars, Mechanical and thermo-physical properties of high-density polyethylene modified with talc, Journal of Applied Polymer Science, vol. 129, issue 4, pp. 2128-2138, 2013.

[2] Finlay J., Hill M.J., Barham P.J., Byrne K., Woogara A., Mechanical properties and characterization of slowly cooled isotactic polypropylene/high-density polyethylene blends, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, vol. 41, issue 12, pp. 1384–1392, 2003.

[3] Jiaqi Gu, Haiyan Xu, Chifei Wu, The effect of PP and peroxide on the properties and morphology of HDPE and HDPE/PP blends, Advances in Polymer Technology, vol. 32, issue 1, 2013.

[4] Kejian Wang, Chixing Zhou, Hongbin Zhang, Delu Zhao, Modification of polypropylene by melt vibration blending with ultra high molecular weight polyethylene, Advances in Polymer Technology, vol. 21, issue 3, pp. 164–176, 2002.

[5] Jeziorska R, Świerz-Motysia B., Zielecka M., Szadkowska A., Studziński M., Structure and mechanical properties of low-density polyethylene/spherical silica nanocomposites prepared by melt mixing: The joint action of silica's size, functionality, and compatibilizer, Journal of Applied Polymer Science, vol. 125, issue 6, pp. 4326–4337, 2012.

Joanna Świątek-Prokop
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie

INFLUENCE OF CHEMICAL MODIFICATION ON THE LEVEL OF TECHNICAL SECURITY OF ELLEMENTS MADE OF LOW DENSITY POLYETHYLENE

Abstract

The object of investigation was a low density polyethylene subjected to chemical modification with maleic esters-allyl maleate, butyl maleate, dodecyl maleate, and allyl tetrahydroftalate. Crosslinking substance – dicumylperoxide and mineral dispersoid – ZnO was added to the some samples The effect of modifiers on mechanical properties was investigated. The most effective modifier was dodecyl maleate which , in the presence of dicumyl peroxide and zinc oxide, increased the tensile strength of the material.

Keywords: polyethylene, chemical modification, technical security.