



**Joanna Świątek-Prokop**

*Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie  
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa  
e-mail: j.swiatek.prokop@interia.pl*

## ESTRY KWASU MALEINOWEGO JAKO MODYFIKATORY WŁYWAJĄCE NA WYBRANE ASPEKTY BEZPIECZEŃSTWA TECHNICZNEGO ELEMENTÓW WYPRODUKOWANYCH Z IZOTAKTYCZNEGO POLIPROPYLENU

**Streszczenie.** Modyfikację chemiczną przeprowadzono za pomocą estrów kwasu maleinowego – maleinianu monoallilowego (MA), maleinianu monobutyłowego (MB), maleinianu monododecyłowego (MD) oraz tetrahydroftalanu monoallilowego (THFA). Modyfikacji poddano izotaktyczny polipropylen – Malen P, w części materiału badawczego wprowadzono substancję sieciującą – nadtlenuk dikumylu (DCP). Zbadano wpływ tak przeprowadzonej modyfikacji na wytrzymałość na rozciąganie izotaktycznego polipropylenu w powiązaniu ze stopniem krystaliczności badanego materiału. Przeprowadzone badania wykazały, iż dobór odpowiedniej reszty alkoholowej w monoestrach albo wbudowanie reszty butadienowej umożliwiają wpływ na wytrzymałość na rozciąganie oraz właściwości sprężyste materiału i związany z tym poziom bezpieczeństwa technicznego elementów wykonanych z modyfikowanego polipropylenu.

**Słowa kluczowe:** izotaktyczny polipropylen, modyfikacja chemiczna, bezpieczeństwo techniczne.

## MALEIC ESTERS AS MODIFIERS INFLUENCING ON SOME ASPECTS OF TECHNICAL SAFETY OF ELEMENTS PRODUCED WITH ISOTACTIC POLYPROPYLENE

**Abstract.** The chemical modification was carried out using esters of maleic acid-monoallyl maleate (MA), monobutyl maleate (MB), monododecyl maleate (MD) and monoallyl tetrahydrophthalate (THFA). Isotactic polypropylene was the object of modification – into the some samples dicumyl-peroxide (DCP) was also introduced. The

effect of such modification on mechanical properties and degree of crystallinity was investigated. The most effective modifier was dodecyl maleate.

**Keywords:** isotactic polypropylene, chemical modification, technical safety.

## Wstęp

Polipropylen, jako materiał o szerokim spektrum interesujących właściwości technicznych, znajduje coraz większe zastosowanie w przemyśle. Poprzez wpływ na stopień krystaliczności, stopień usieciowania czy wytrzymałość na rozciąganie poszerza się jego użyteczność w zróżnicowanych warunkach zewnętrznych. O bezpieczeństwie technicznym w dużej mierze decyduje wytrzymałość na rozciąganie materiału oraz wartość modułu Younga. Maleinowanie prowadzone jest na skalę przemysłową w przypadku elastomerów, okazuje się, że również w przypadku plastomerów modyfikacja chemiczna z wykorzystaniem pochodnych kwasu maleinowego prowadzi do powstania węzłów sieci o charakterze jonowym, co przekłada się na elastyczność, a także wytrzymałość na rozciąganie materiału [1].

Przeprowadzane modyfikacje fizyczne i chemiczne wpływają na poprawę właściwości mechanicznych [2-4].

## Obiekt badań i metody badawcze

Badaniom poddany został izotaktyczny polipropylen [iPP] (Malen P, Petrochemia Płock) modyfikowany przy wykorzystaniu estrów kwasu maleinowego: maleinianu monoallilowego [MA], maleinianu monobutyłowego [MB], maleinianu monododecylowego [MD] oraz tetrahydroftalanu monoallilowego [THFA]. Modyfikatory zostały zsyntezowane we własnym zakresie. Do części materiału badawczego został wprowadzony nadtlenuk dikumylu [DCP] (Merck, Schuhardt Niemcy) jako substancja powodująca usieciowanie polimeru. Estry wprowadzane były w stanie stopionym polimeru w ilości 10 mmoli/ 100 g iPP.

Skład badanych mieszanek oraz właściwości modyfikatorów przedstawiono w tabelach 1-2.

Tab. 1. Skład badanych kompozycji z iPP w [g]

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
iPP	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MA	–	1,5	–	–	–	1,5	–	–	–	–
MB	–	–	1,7	–	–	–	1,7	–	–	–
MD	–	–	–	2,83	–	–	–	2,83	–	–
THFA	–	–	–	–	2,1	–	–	–	2,1	–
DCP	–	–	–	–	–	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Tab. 2. Parametry stosowanych modyfikatorów

Nazwa	Symbol	Stan	$\delta_D$ [J <sup>0,5</sup> /m <sup>1,5</sup> ]	$\delta_P$ [J <sup>0,5</sup> /m <sup>1,5</sup> ]	$\delta$ [J <sup>0,5</sup> /m <sup>1,5</sup> ]
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

$\delta$  - parametr rozpuszczalności obliczony metodą wkładów grupowych,  
 $\delta_D$ ,  $\delta_P$  - odpowiednio składowe parametry rozpuszczalności: dyspersyjna i polarna

Wytrzymałość na rozciąganie została zbadana na maszynie wytrzymałościowej firmy Zwick przy wykorzystaniu próbek wiórkowych małych. Stopień krystaliczności zbadano metodą WAXS.

## Wyniki badań i ich dyskusja

Wyniki statycznej próby rozciągania zmodyfikowanego iPP przedstawiono w tab. 3.

Tab. 3. Właściwości mechaniczne zmodyfikowanego iPP

Nr	Skład	$\sigma_1$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	$\varepsilon$ [%]	E [MPa]
P1	iPP	27,3	31,1	300	1200
P2	iPP,MA	30,1	32,0	310	1260
P3	iPP,MB	24,2	30,1	305	1150
P4	iPP,MD	33,7	33,2	420	1305
P5	iPP,THFA	28,4	32,3	320	1220
P6	iPP,DCP,MA	28,5	31,9	370	1210
P7	iPP,DCP,MB	26,6	29,9	290	1190
P8	iPP,DCP,MD	30,3	34,2	470	1280
P9	iPP,DCP,THFA	28,8	32,3	330	1195
P10	iPP,DCP	29,2	32,9	330	1218

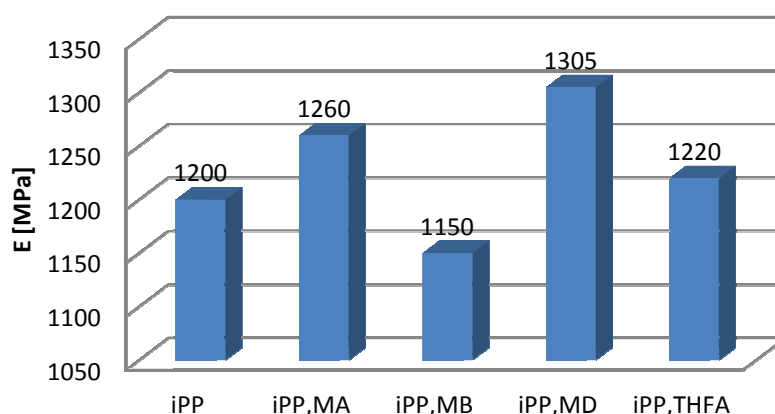
$\sigma_1$ - granica sprężystości,  $R_m$ - wytrzymałość materiału,  $\varepsilon$ - wydłużenie przy zerwaniu, E- moduł Younga

Zaobserwowano, że wprowadzenie modyfikatorów (za wyjątkiem MB) spowodowało nieznaczny wzrost wartości  $\sigma_1$ . Takie zachowanie w przypadku MB wynika najprawdopodobniej z solwatowania makrocząsteczek iPP przez cząsteczki modyfikatora. Uzyskane wyniki dobrze korelują z wartościami stopnia krystaliczności otrzymanymi metodą WAXS (tab.4). Wyniki dotyczące stopnia krystaliczności układu iPP/modyfikator były wcześniej szczegółowo omawiane [5].

Tab. 4. Wyniki badań stopnia krystaliczności metodą WAXS próbek iPP

Nr	Skład	Stopień krystal. $x_k$ [%]	Wymiar krystalitów $z_k$ [nm]		Udział objętościowy fazy krystalicznej $w_k$ [%]
			$D_{(110)}$	$D_{(040)}$	
<b>P1</b>	iPP	51,6	17,0	21,2	49,0
<b>P2</b>	iPP,MA	56,2	16,9	21,0	53,7
<b>P3</b>	iPP,MB	46,5	14,9	20,9	44,0
<b>P4</b>	iPP,MD	57,4	15,5	18,4	54,6

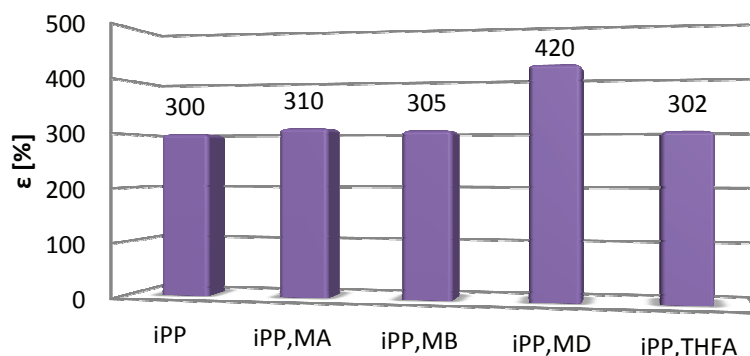
Nr	Skład	Stopień krystal. $x_k$ [%]	Wymiar krystalitów		Udział objętościowy fazy krystalicznej $w_k$ [%]
			$D_{(110)}$	$D_{(040)}$	
<b>P5</b>	iPP,THFA	52,1	16,1	19,5	49,6
<b>P6</b>	iPP,DCP,MA	52,0	17,1	24,6	49,5
<b>P7</b>	iPP,DCP,MB	49,1	12,7	18,8	46,6
<b>P8</b>	iPP,DCP,MD	54,3	15,0	20,4	51,8
<b>P9</b>	iPP,DCP,THFA	52,0	15,1	21,6	49,5
<b>P10</b>	iPP,DCP	55,7	16,9	22,3	53,2



Rys. 1. Wpływ modyfikatorów na wartość modułu Younga w iPP

MD okazuje się najbardziej skutecznym modyfikatorem zarówno w przypadku  $\sigma_1$ , jak i E. Moduł sprężystości podłużnej wzrasta o ponad 100 MPa, przy czym wydłużenie pozostaje na porównywalnym poziomie jak w przypadku niemodyfikowanego materiału.

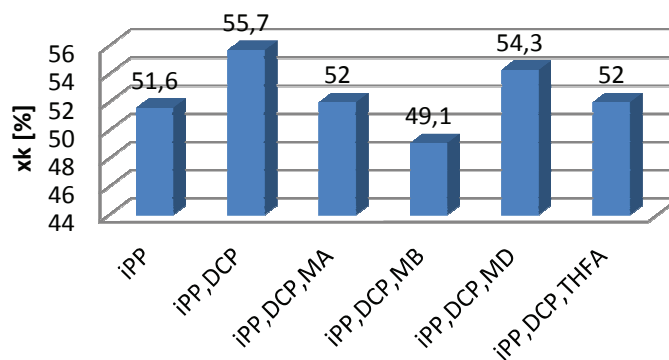
Również duży wzrost zanotowano przy wydłużeniu przy zerwaniu w przypadku MD. Sprzyja to tezie, że z jednej strony MD ulega kokrystalizacji z iPP, a jednocześnie obecność modyfikatora powoduje powstanie jonowych węzłów sieci.



Rys. 2. Wpływ modyfikatorów na wartość wydłużenia przy zerwaniu iPP

DCP jako substancja sieciująca spowodował wzrost stopnia krystaliczności, a wraz z tym niewielki wzrost  $R_m$  i wydłużenia przy zerwaniu.

Wprowadzenie do takiego układu – iPP/DCP – modyfikatorów spowodowało we wszystkich przypadkach obniżenie stopnia krystaliczności w stosunku do próbki iPP/DCP.



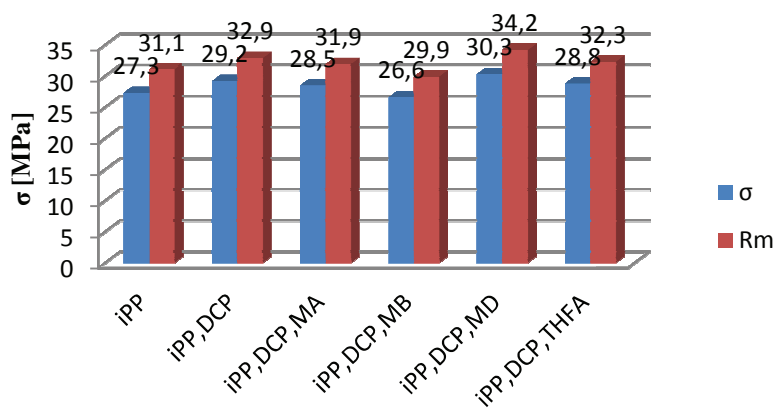
Rys. 3. Wpływ modyfikatorów na stopień krystaliczności w układzie iPP/DCP/modyfikator

Zdolność modyfikatorów do nukleacji i wbudowywania się do fazy krystalicznej polimeru maleje wyraźnie wówczas, jeśli w układzie znajduje się nadtlenek dikumylu. Jednak porównując uzyskane wyniki z niemodyfikowanym iPP, widać, że jedynie w przypadku MB wartość ta jest niższa, tzn. w P7  $x_k=49,1\%$ .

Natomiast wprowadzenie pozostałych substancji spowodowało wzrost stopnia krystaliczności – w P6 i P9 do poziomu 52%, zaś w P8 do 54,3%.

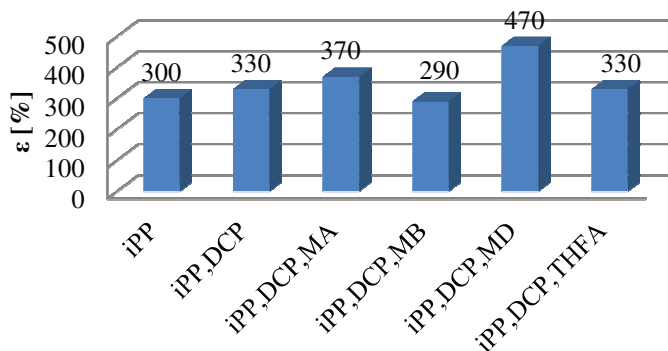
Podobnym zmianom ulegał udział objętościowy fazy krystalicznej. MD powoduje, że udział objętościowy fazy krystalicznej jest największy,  $w_k$  wynosi 51,8%. W przypadku MA i THFA  $w_k=49,5\%$  i jedynie dla MB  $w_k=46,6\%$  wartość ta jest niższa niż dla P1.

Wyniki stopnia krystaliczności bardzo dobrze korelują ze zmianami obserwowanymi w wartościach granicy sprężystości. Najskuteczniej granicę tę zmodyfikował MD, podnosząc jej wartość zarówno w porównaniu z niemodyfikowanym iPP, jak i w stosunku do usieciowanego iPP.



Rys. 4. Wpływ modyfikatorów na wartość granicy sprężystości i Rm w układzie iPP/DCP/modyfikator

Podobną zależność zaobserwowano w przypadku Rm i  $\epsilon$ .



Rys. 5. Wpływ modyfikatorów na wartość  $\epsilon$  w układzie iPP/DCP/modyfikator

Najbardziej korzystnym modyfikatorem, od strony technicznej, okazał się, podobnie jak w przypadku LDPE [1], MD. W jego obecności wzrasta wartość zarówno  $R_m$ , co pozwala na zastosowanie go warunkach większych naprężeń rozciągających niż w przypadku niemodyfikowanego materiału. Pozostałe zastosowane modyfikatory podnosiły wartość  $R_m$  w nieznacznym stopniu, bądź jak w przypadku MB powodowały wręcz obniżenie tego parametru.

## Wnioski

Modyfikacja chemiczna przy wykorzystaniu estrów kwasu maleinowego może wpłynąć na podniesienie bezpieczeństwa technicznego elementów wytworzonych z izotaktycznego polipropylenu. Obecność MD spowodowała podniesienie wartości  $R_m$  o ok. 10%, jednocześnie zwiększając wartość modułu Younga o ponad 100 MPa. Szczególnie interesujący okazał się fakt wzrostu własności plastycznych materiału – wydłużenia przy zerwaniu – z 300% dla niemodyfikowanego iPP do 420% dla układu iPP/MD oraz 470% dla iPP/DCP/MD. Potwierdza to tezę, iż w obecności tego rodzaju modyfikatorów, wewnątrz makrocząsteczki polimerowej powstają wiązania jonowe, które ze względu na swój charakter pełnią funkcję wiązań ślizgowych.

Uzyskane wyniki nie są tak jednoznacznie pozytywne, jak w przypadku LDPE, ale pozwalają również na rozszerzenie zakresu zastosowań detali wykonanych z tak zmodyfikowanego polimeru.

## Literatura

- [1] Świątek-Prokop J.: Wpływ modyfikacji chemicznej na poziom bezpieczeństwa technicznego elementów wykonanych z polietylenu małej gęstości, *Prace Naukowe AJD w Częstochowie, Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa*, Tom I, Częstochowa 2013, p. 191-198.
- [2] Yuanxin Zhou, P. K. Mallick: Effects of temperature and strain rate on tensile behavior of unfilled and talc filled polypropylene. Part I: Experiments, *Polymer Engineering & Science*, vol.42, issue 12, pp. 2449-2460, 2002, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pen.11131>
- [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] Tim Huber, Manjusri Misra, Amar K. Mohanty, Mechanical properties of compatibilized nylon6/polypropylene blends, studies on the interfacial behavior through of emulsion model, vol. 131, issue 18, 2014.
- [5] Świątek-Prokop J., Hyla M.: Wpływ modyfikatorów wielofunkcyjnych na strukturę nadcząsteczkową zmodyfikowanego polipropylenu, *Zeszyty Naukowe AJD*, 2008.