

Thermooxidative and atmospheric ageing of low-density polyethylene modified with allylurea

Termooksydacyjne i atmosferyczne starzenie polietylenu małej gęstości modyfikowanego allilomocznikiem

Please cite as: *Przem. Chem.* 2013, **92**, 10, 1798.

Low-d. polyethylene was modified with allylurea and SiO₂ by reactive extrusion and subjected to thermo-oxidn. and to weathering under natural conditions. The thermooxidn. was initiated after a long induction period. Under natural conditions, the oxidn. occurred from the very beginning of exposure and yielded acid and ketone groups. Mol. mass values and gel no. of the polymer showed also the crosslinking and crackin of polymer macromols.

Przedstawiono przebieg starzenia termooksydacyjnego oraz atmosferycznego w warunkach naturalnych polietylenu małej gęstości modyfikowanego allilomocznikiem z dodatkową zawartością krzemionki. Utlenianie polimeru rozpoczęło się po długim okresie indukcji, a jego głównym efektem były utworzone ugrupowania karbonylowe różnego typu. Równoległe wyraźnemu zmniejszeniu ulegała masa cząsteczkowa polimeru. Utlenianie w warunkach atmosferycznych rozpoczęło się praktycznie od początku ekspozycji na czynniki środowiska naturalnego, a jego wynikiem była obecność głównie grup kwasowych i ketono-

wych w węglowodorowych makrocząsteczkach. Równoległe do utleniania następowało silne sieciowanie polimeru, a dopiero po pewnym okresie starzenia łańcuchy polimerowe ulegały degradacji.

Tani i obojętny chemicznie (więc nietoksyczny), łatwo przetwarzalny i cechujący się dużą opornością elektryczną polietylen jest wciąż najchętniej wykorzystywanym tworzywem na świecie¹. Jednym z niekorzystnych skutków jego stosowania jest znaczący udział odpadów polietylenowych w ogólnej ilości powstających śmieci. W niektórych krajach europejskich obecnie już ponad 90% odpadów z tworzyw sztucznych poddaje się różnym formom odzysku. Założono nawet, że w 2020 r. w krajach unijnych żadne tworzywa nie będą trafiały na wysypiska. W Polsce w 2011 r. wykorzystano ponownie, w różny sposób, niespełna 40% odpadów z tworzyw²). Choć z roku na rok zwiększa się ilość odpadów zagospodarowywanych lub utylizowanych, to z doświadczeń wynika, że nawet w dobrze zorganizowanych i funkcjonujących systemach wydzielenie niektórych asortymentów z całego strumienia odpadów oraz ich oczyszczenie w celu poddania recyklingowi jest trudne i drogie. W takiej sytuacji ostatecznym rozwiązaniem jest ich spalanie lub rozkład tworzyw złożonych na wysypisku śmieci pod wpływem czynników środowiska naturalnego. Tworzywa sztuczne,



Dr Anna WOJTALA w roku 1997 ukończyła studia na Uniwersytecie Opolskim, a w 2005 r. uzyskała stopień doktora nauk. Od 1997 r. jest pracownikiem Zakładu Poliolefin w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia" w Kędzierzynie-Koźlu. Specjalność – badania z zakresu fizycznej i chemicznej modyfikacji poliolefin w kierunku zwiększenia wrażliwości tworzyw na degradujący wpływ czynników środowiska naturalnego oraz zmniejszenia palności polimerów, charakterystyki procesów foto- i termooksydacyjnego starzenia tworzyw poliolefinowych.

* Autor do korespondencji:

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia", ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle, tel.: (77) 487-36-13, fax: (77) 487-30-60, e-mail: wojtala.a@icso.com.pl

Prof. dr hab. inż. Krystyna CZAJA – notkę biograficzną i fotografię Autorki wydrukowaliśmy w nr 2/2013, str. 235.



Dr Marek SUDOŁ w roku 1973 ukończył studia na kierunku chemia w ówczesnej Wyższej Szkole Pedagogicznej w Opolu (obecnie Uniwersytet Opolski). Od ukończenia studiów pracuje w Instytucie Chemii tej uczelni, obecnie na stanowisku adiunkta w Katedrze Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów. Specjalność – identyfikacja związków mało- i wielkocząsteczkowych metodą analizy spektralnej w podczerwieni oraz chemiczna i fizyczna modyfikacja poliolefin do specyficznych praktycznych zastosowań.

a zwłaszcza polietylen, są bardzo odporne na działanie czynników środowiskowych. Czas jego całkowitego rozkładu w warunkach naturalnych ocenia się na dziesiątki, a nawet setki lat. Proces rozkładu może być jednak zainicjowany przez związki zawierające wiązania nienasycone i heteroatomy wprowadzone do węglowodorowego łańcucha polietylenu przez kopolimeryzację lub szczeplenie, lub nawet poprzez fizyczne zmieszanie tworzywa ze związkiem uwrażliwiającym je na degradację.

Procesy kopolimeryzacji lub szczeplenia umożliwiają uzyskanie polimeru, w którym ugrupowania wrażliwe na działanie czynników naturalnych są bezpośrednio związane z łańcuchem głównym poliolefin. Probią uzyskania takiego materiału była skuteczna modyfikacja polietylenu małej gęstości allilomocznikiem³⁾ $H_2C=CHCH_2NHCONH_2$ w procesie dwuetapowego reaktywnego wytłaczania w temp. 170°C w obecności krzemionki stosowanej jako środek przeciwpoślizgowy. Jeden z produktów takiej modyfikacji poddano starzeniu atmosferycznemu w warunkach naturalnych, a przebieg procesu degradacji opisano w niniejszej publikacji w porównaniu z odpowiednimi badaniami przebiegu termooksydacji nieszczepionego tworzywa.

Część doświadczalna

Surowce

Stosowano polietylen małej gęstości modyfikowany allilomocznikiem (2% mas.) w dwuetapowym procesie wytłaczania wobec nadtlenu dikumylu (0,05% mas.) jako inicjatora rodnikowego oraz krzemionki (2% mas) jako środka przeciwpoślizgowego wg procedury³⁾. Próbkę tę oznaczono PE/2AM/2K/0,05DCP, a jej szczegółową charakterystykę przytoczono w pracy³⁾. Uzyskano materiał nieusieciowany, o dobrej przetwarzalności (wskaźnik szybkości płynięcia 7 g/10 min). Pośrednim dowodem skuteczności reakcji szczeplenia była zmiana absorpcji pasma położonego przy 924 cm^{-1} wynikająca ze zmiany zawartości ugrupowań nienasyconych. Po procesie reaktywnego wytłaczania stwierdzono zmniejszenie intensywności tego pasma o ok. 30%. Taki wynik oznacza też, że część modyfikatora nie została trwale związana z polimerem w procesie szczeplenia.

Metodyka badań

Wypraski do badań przygotowywano w hydraulicznej prasie laboratoryjnej, z płytami ogrzewanymi elektrycznie w temp. 140°C. Z próbek uzyskanych po starzeniu atmosferycznym były prasowane folie grubości ok. 0,2 mm na potrzeby analizy FT-IR. W tym celu, po wstępnym ogrzaniu materiału w prasie przez 1,5 min, poddawano go naciskowi 15 MPa.

Próbki poddano starzeniu termicznemu w suszarce laboratoryjnej z wymuszonym obiegiem powietrza w temp. 95°C. Próbki folii o grubości ok. 0,09 mm, po zabezpieczeniu ich brzegów tekturowymi nakładkami, umieszczano w metalowych ramkach, które rozmieszczono w suszarce. W założonych odstępach czasu próbki wyjmowano i oznaczano ich widmo FT-IR. Proces starzenia termooksydacyjnego prowadzono niemal 800 h. Po zakończeniu starzenia oznaczono masy cząsteczkowe badanych próbek.

Starzenie atmosferyczne próbek przeprowadzono w stacji poligonowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego, wyposażonej w przyrządy do monitorowania warunków atmosferycznych (temperatura otoczenia, temperatura powierzchni próbek, wilgotność powietrza, natężenie promieniowania słonecznego w zakresie 305–2008 nm oraz w zakresie UV 315–380 nm). Próbki (kształtki o grubości ok. 2 mm), w seriach po 5, umieszczano na statywie co ok. 2 miesiące przez okres jednego roku, począwszy od połowy lipca. Test dla wszystkich próbek zakończono jednocześnie. Postęp procesu starzenia analizowano na podstawie zmian struktury chemicznej metodą FT-IR, masy cząsteczkowej i jej rozkładu, stopnia usieciowania oraz wytrzyma-

łości na zrywanie. Ponieważ już w początkowym okresie ekspozycji nastąpiły znaczące zmiany w materiale, zdecydowano się dokładnie zanalizować postęp procesu starzenia i próbki poddano starzeniu po raz drugi przez okres ponad 3 miesięcy. Wtedy były one umieszczone na statywie jednocześnie (w lipcu) i co 2 tygodnie ich część zdejmowano i poddawano analizie.

Metody analityczne

Badania metodą spektrometrii w podczerwieni prowadzono przy użyciu spektrometru FT-IR Mattson 3000 z oprogramowaniem Galaxy 3020 firmy Unicam. Widma rejestrowano w zakresie 4000–400 cm^{-1} .

Masę cząsteczkową polimerów oznaczano metodą chromatografii żelowej (GPC) za pomocą aparatury firmy Waters, model 150-C. Dla każdej próbki wykonano co najmniej po 2 równoległe analizy. Pomiary prowadzono w temp. 142°C przy szybkości przepływu rozpuszczalnika 1 cm^3/min . Kalibracji dokonano za pomocą standardów polistyrenowych.

Stopień usieciowania (liczbę żelową) próbek poddawanych starzeniu atmosferycznemu oznaczano na podstawie określonej wagowo zawartości żelu. W tym celu rozdrobione próbki ekstrahowano wrzącym ksylenem w ciągu 5 h⁴⁾. Część materiału, która nie uległa rozpuszczeniu (żel) odsączano i suszono w temp. 80±5°C przez 24 h i ważono.

Wytrzymałość na zrywanie materiałów oznaczano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron 4466. Badania prowadzono na kształtkach mających postać wiosełek 1BA (badania przebiegu starzenia atmosferycznego) wyciętych z wyprasek grubości 2 mm zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1. Szybkość przesuwu belki wynosiła 100 mm/min. Oznaczano wartości naprężenia przy zerwaniu (σ_B) oraz względnego wydłużenia przy zerwaniu (ϵ_B).

Gęstość próbek poddawanych starzeniu atmosferycznemu oznaczano za pomocą wagi hydrostatycznej. Próbki tworzywa o znanej masie umieszczano w wodzie o znanej temperaturze (i gęstości), całość ważono, a na podstawie uzyskanych danych obliczano gęstość. Oznaczenia prowadzono, stosując przystawkę do wagi Mettler-Toledo AG204.

Wyniki badań

Starzenie termooksydacyjne

W początkowym okresie oddziaływania ciepła obserwowano zmniejszanie absorpcji pasm charakteryzujących grupę amidową, a także ugrupowania nienasyconego modyfikatora (rys. 1). Zmiany te mogły świadczyć o stopniowym zmniejszaniu udziału allilomocznika w tworzywie, zwłaszcza w jego części niezwiązanej z polimerem w sposób trwały.

Po stosunkowo długim okresie indukcji (ok. 500 h) następowały zmiany świadczące o utlenianiu tworzywa. Widać to wyraźnie na rys. 2 ilustrującym najbardziej widoczną zmianę absorpcji pasma karbonylowego w funkcji czasu ogrzewania próbki. Szczegółowa analiza widm FT-IR (rys. 1) umożliwiła wyodrębnienie spośród pasm ugrupowań karbonylowych sygnałów pochodzących od grup kwasowych i ketonowych (1715 cm^{-1} i 1721–1725 cm^{-1}) oraz estrowych i/lub aldehydowych (1738–1740 cm^{-1}). Obecne były również pasma drgań atomów w grupach nadtlenujących (1765–1780 cm^{-1}). Nieznaczne zmiany obserwowano też w obrębie pasm drgań rozciągających grup OH w zasocjonowanych grupach hydroksylowych (3432 i 3370 cm^{-1}) oraz wodoronadtlenkowych (3550–3554 cm^{-1}). W zakresie pasma absorpcji pochodzącego od krzemionki (1100–1200 cm^{-1}) nie obserwowano zmian tego modyfikatora. Po długim okresie wygrzewania na zboczu tego pasma wyodrębniło się kolejne, z maksimum przy ok. 1170 cm^{-1} , odpowiadające drganiom rozciągającym $_{STR/S}C-C-O$ w kwasach i estrach. Także pasmo powstające przy ok. 1410 cm^{-1} można było przypisać produktom utleniania makrocząsteczek, a dokładnie drganiom deformacyjnym

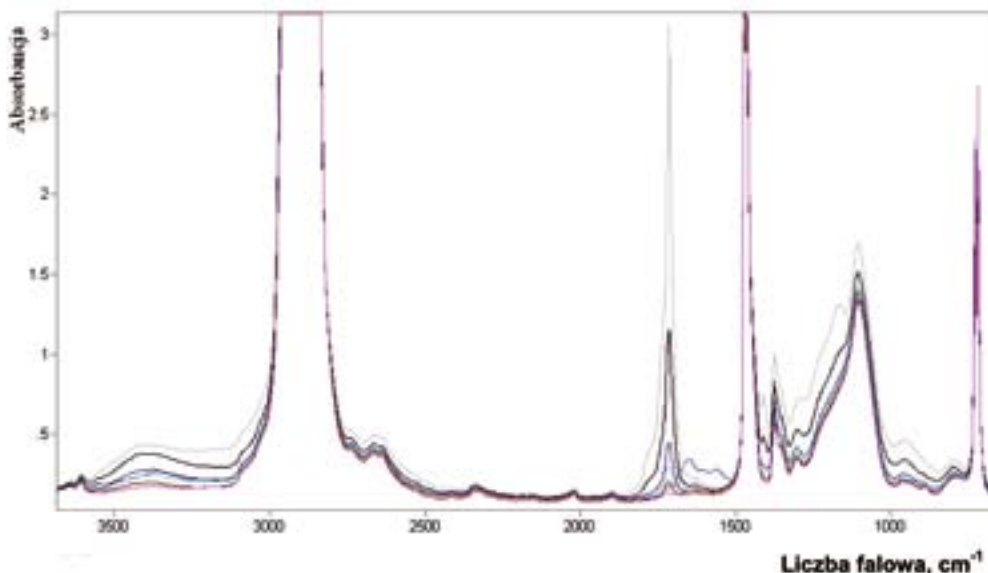


Fig. 1. Changes in absorbance during the thermo-oxidative ageing in modified polyethylene; dark blue spectrum of the sample before ageing

Rys. 1. Zmiany w widmie FT-IR przebiegające podczas termooksydacyjnego starzenia próbki polietylenu modyfikowanego; kolorem granatowym (–) oznaczono widmo przed starzeniem

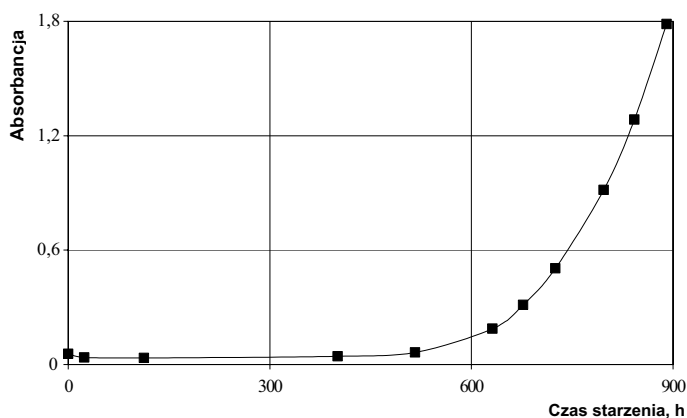


Fig. 2. Changes in absorbance value of carbonyl band at 1715–18 cm⁻¹ during thermo-oxidative ageing of tested polyethylene

Rys. 2. Zmiany absorbancji pasma karbonylowego (1715–18 cm⁻¹) próbki polietylenu w czasie termostarzenia

w obrębie ugrupowań OH w kwasach (_{DEF}OH_{AC}) oraz ugrupowań -CH₂(C:) estrów, kwasów i ketonów.

Przyczyną długiego okresu indukcji termoutleniania (rys. 2) mógł być zarówno sam allilomocznik, jak i krzemionka. Wiadomo, że ta ostatnia nie jest czynnikiem obojętnym dla przebiegu procesów degradacji tworzyw⁵⁻⁷.

Table 1. Changes in molecular characteristics of modified polyethylene during atmospheric ageing

Tabela 1. Zmiany charakterystyki molekularnej polietylenu modyfikowanego przebiegające podczas starzenia termooksydacyjnego

Czas testu, h	\bar{M}_w	\bar{M}_n	MWD
0	76600	7700	10
797	19100	6500	3

Analiza charakterystyki molekularnej próbki przed i po zakończeniu procesu starzenia termooksydacyjnego wykazała znaczące zmniejszenie zarówno wartości mas cząsteczkowych polimeru, jak i ich dyspersji (tabela 1), co wskazuje, że procesom utleniania towarzyszyło pękanie makrocząstek, szczególnie tych największych.

Starzenie atmosferyczne

Próbki materiału były narażone na działanie najwyższych temperatur oraz promieniowania o największym natężeniu w ciągu pierwszych 4 oraz ostatnich 2 miesięcy starzenia, czyli w miesiącach letnich. W tych okresach średnia temperatura otoczenia była o ok. 13°C wyższa od zanotowanej dla miesięcy zimowych. Z kolei różnica średnich wartości natężenia promieniowania UV wyniosła ok. 50%.

Obserwacja próbek podczas ich ekspozycji na warunki naturalne ujawniła ich matowienie już po 2 tygodniach oraz stopniowe blaknięcie. Nie zanotowano jednak pęknięć ani innych uszkodzeń powierzchni próbek, nawet po 12 miesiącach starzenia.

Analiza widm w podczerwieni wykazała, że modyfikowany polietylen ulegał utlenieniu od samego

początku ekspozycji w warunkach naturalnych (rys. 3 i 4). Wyraźnie wzrastała zawartość grup karbonylowych pochodzących z kwasów i ketonów (1712–1717 cm⁻¹). Nieznaczne zmiany przebiegały także w obrębie pasma karbonylowego charakteryzującego ugrupowania nadtlenu (1765–1785 cm⁻¹). Mniej widoczne było pasmo ugrupowań estrowych, przylegające do pasma ugrupowań karbonylowych kwasów i ketonów. Najbardziej znaczące zmiany intensywności pasm karbonylowych obserwowano w okresach letnich (największa intensywność promieniowania słonecznego). Nie obserwowano zmian, które mogłyby świadczyć o zmniejszaniu udziału allilomocznika, gdyż nie zmieniała się absorpcja w zakresie pasm 1660, 1553 i 1604 cm⁻¹.

Porównawcza analiza postępu zmian następujących w obrębie pasma karbonylowego dla polietylenu niemodyfikowanego (1712–1717 cm⁻¹) w czasie przeprowadzania testu starzenia wskazywała, że szczepienie tworzywa allilomocznikiem powodowało zwiększenie intensywności utleniania (rys. 4). Po zakończeniu testu starzenia atmosferycznego udział grup karbonylowych był znacząco mniejszy w polietylenie niemodyfikowanym niż w polimerze modyfikowanym.

Analiza zmian masy cząsteczkowej polimeru podczas jego starzenia w warunkach naturalnych wykazała, że analizowana wagowo średnia masa cząsteczkowa w początkowym okresie starzenia ulegała niewielkim zmianom, choć gwałtownie malała dyspersja wielkości makrocząstek (tabela 2). Było to spowodowane bardzo dużym zwiększeniem wartości liczbowo średniej masy cząsteczkowej i świadczyło o zmniejszeniu liczby makrocząstek, wskazując na łączenie się makrorodników w duże układy usieciowane. Potwierdzeniem tego wniosku był wzrost stopnia usieciowania badanego materiału (liczby żelowej). Po kilku tygodniach starzenia następowało stopniowe zmniejszenie wielkości obydwu typów mas cząsteczkowych, jednak liczba żelowa pozostała na wysokim poziomie. Można więc sądzić, że degradacji ulegała tylko nieusieciowana część polimeru. Skutkiem zmian struktury polimeru mógł być niewielki, choć systematycznie postępujący, wzrost jego gęstości. Innym wyraźnym efektem starzenia atmosferycznego badanej próbki były zmiany wydłużenia przy zerwaniu. Gwałtowne zmniejszenie wartości tego parametru nastąpiło później niż wzrost stopnia usieciowania, równoległe z pierwszym, niewielkim zmniejszeniem wartości wagowo średniej masy cząsteczkowej. Wytrzymałość na zerwanie ulegała podczas testu starzenia jedynie niewielkim zmianom, zapewne w efekcie znaczącego usieciowania materiału.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wskazują, że proces starzenia termooksydacyjnego polietylenu małej gęstości modyfikowanego allilomocznikiem z dodatkowym udziałem krzemionki przebiega dopiero po długim okresie indukcji. Głównym produktem utleniania są kwasy karboksylowe. Niezależnie powstają ketony, estry, aldehydy, alkohole i ugrupowania nadtlenowe. Procesowi utleniania towarzyszy pękanie głównie dużych makrocząstek polimeru powodujące zmniejszenie średniej masy cząsteczkowej i jej dyspersji.

Proces utleniania atmosferycznego badanego materiału w warunkach naturalnych rozpoczyna się już w początkowym okresie oddziaływania warunków atmosferycznych (brak okresu indukcji), a postęp procesu jest największy w miesiącach letnich. Podstawowymi produktami starzenia atmosferycznego są kwasy i ketony, w mniejszym stopniu także estry oraz ugrupowania nadtlenowe. Opisanym zmianom towarzyszy sieciowanie polimeru (nieobserwowane podczas termooksydacji), a dopiero po pewnym czasie pękanie makrocząstek, szczególnie tych, które nie uległy usieciowaniu. Stwierdzono także, że przeprowadzona modyfikacja polietylenu allilomocznikiem sprzyja zwiększeniu intensywności utleniania tworzywa w procesie starzenia atmosferycznego w warunkach naturalnych.

Otrzymano: 17-07-2013

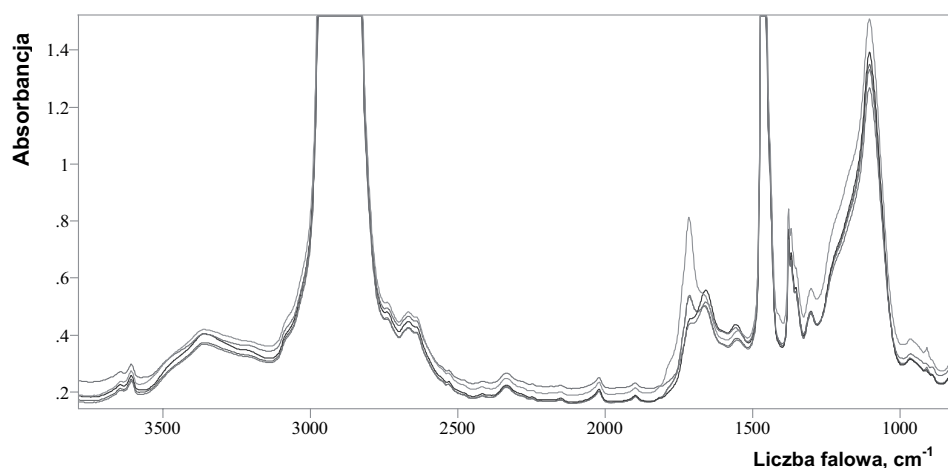


Fig. 3. Changes in absorbance of modified polyethylene sample during 1 year long weathering

Rys. 3. Zmiany w widmie FT-IR przebiegające podczas rocznego starzenia próbki modyfikowanego polietylenu w warunkach naturalnych

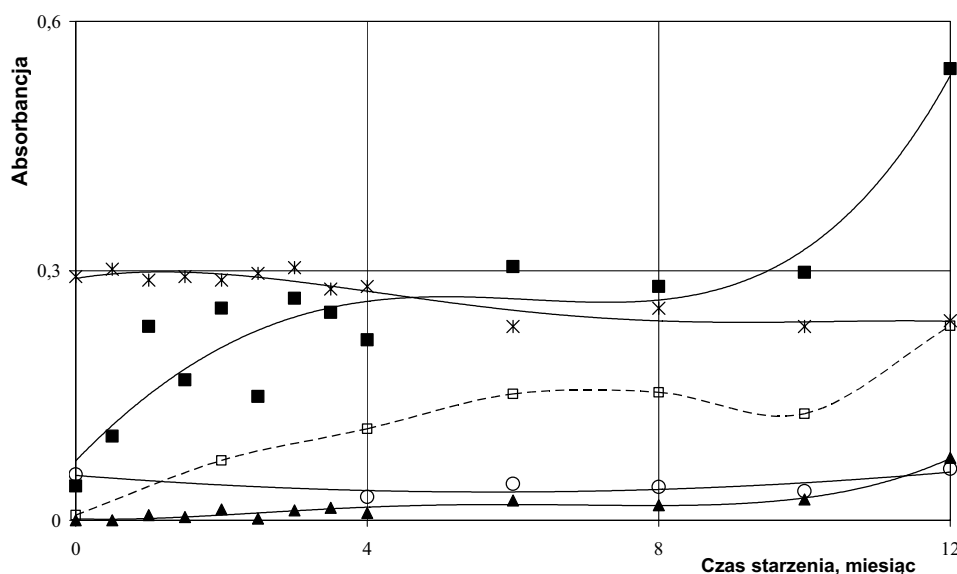


Fig. 4. Changes in absorbance at selected wave numbers during ageing of modified polyethylene under natural conditions: (▲) – 1765–80 cm^{-1} , (■) – 1712–17 cm^{-1} , (*) – 1662 cm^{-1} , (○) – 910 cm^{-1} , (□) – 1712–17 cm^{-1} (non-modified polyethylene)

Rys. 4. Zmiany w widmach FT-IR próbki polietylenu modyfikowanego poddanej starzeniu atmosferycznemu; absorbancję oznaczono przy: (▲) – 1765–80 cm^{-1} , (■) – 1712–17 cm^{-1} , (*) – 1662 cm^{-1} , (○) – 910 cm^{-1} , (□) – 1712–17 cm^{-1} (polietylen niemodyfikowany)

Table 2. Changes of properties of modified polyethylene during ageing under natural conditions

Tabela 2. Zmiany właściwości modyfikowanego polietylenu w wyniku starzenia atmosferycznego w warunkach naturalnych

Czas starzenia, miesiące	Gęstość, g/cm^3	Liczba żelowa, % mas.	\bar{M}_n	\bar{M}_w	MWD	ϵ , %	σ , MPa
0	0,930	1	7700	76600	10	400	9
0,5	0,936	65	19500	77700	4	430	10
1	0,938	64	18600	74800	4	110	7
1,5	0,940	61	15100	65400	4	90	7
2	0,939	67	14000	60600	4	50	8
2,5	0,941	61	15200	62200	4	40	8
3	0,940	59	14900	61900	4	40	8
3,5	0,939	65	14300	55600	4	40	8
4	0,943	77	13600	49100	4	100	7
6	0,943	72	12400	44000	4	90	8
8	0,937	76	11600	41700	4	90	7
10	0,943	71	10600	35500	3	50	8
12	0,947	70	7500	31100	4	20	9

LITERATURA

- E. Sagel, Polyethylene global overview, www.ptq.pemex.com/productosyservicios/eventosdescargas/Documents/Foro PEMEX Petroquímica/2012/PEMEX PE.pdf
- Plastics. The Facts 2012. An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011, Plastics Europe, 2012.
- A. Wojtala, W. Herzog, K. Czaja, *Polimery* 2004, **49**, 684.
- S. Kudła, *Przem. Chem.* 2007, **86**, 978.
- T. Cayacara, O. Gusen, *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **70**, 891.
- C.M. Liauw, A. Childs, N.S. Allen, M. Edge, K.R. Franklin, D.G. Collopy, *Polym. Degr. Stab.* 1999, **63**, 391.
- C.M. Liauw, A. Childs, N.S. Allen, M. Edge, K.R. Franklin, D.G. Collopy, *Polym. Degr. Stab.* 1999, **65**, 207.