

WPLYW MODYFIKACJI POLIETYLENU WODOROTLENKIEM GLINU NA WARTOŚĆ SWOBODNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ

Bronisław Samujło^{*}, Anna Rudawska^{**}

^{*}Katedra Procesów Polimerowych, b.samujlo@pollub.pl

^{**}Katedra Podstaw Inżynierii Produkcji, a.rudawska@pollub.pl
Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

Streszczenie. Elementy konstrukcyjne i instalacyjne wykonywane z polietylenu (PE) uniepalnionego coraz częściej łączy się za pomocą klejenia oraz nanosi na nie różnego rodzaju powłoki. W pracy przedstawiono badania wpływu wprowadzenia wodorotlenku glinu ATH i innych środków pomocniczych do polietylenu na jego właściwości adhezyjne, określone przez wartość swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Ustalono, że wprowadzenie ATH do PE nie wpływa znacząco na właściwości adhezyjne, natomiast następuje ich pogorszenie po wprowadzeniu środków pomocniczych.

Słowa kluczowe: polietylen, wodorotlenek glinu, właściwości adhezyjne, swobodna energia powierzchniowa

WSTĘP

W coraz większym stopniu elementy konstrukcyjne i instalacyjne wykonywane z polietylenu (PE), takie jak artykuły wyposażenia wnętrza, elektrotechniczne, budowy pojazdów, są przeznaczone do łączenia metodą klejenia oraz do nanoszenia powłok. Jednocześnie częstym wymaganiem stawianych tym elementom jest ich ograniczona palność. Cecha ta jest osiągana poprzez zastosowanie różnorodnych środków opóźniających palenie, którymi coraz częściej są uważane za najbardziej bezpieczne nietoksyczne i zmniejszające wydzielanie dymu nieorganiczne wodorotlenki metali, w tym wodorotlenek glinu (ATH) [Sikora 1991, Hilado 1998, Samujło i in. 2006]. Stosowanie ATH do zmniejszania palności PE-LD jest nadal ograniczone ze względu na trudności przy jego wprowadzaniu do polietylenu w odpowiedniej ilości, warunkującej znaczny stopień uniepalnienia, prowadzeniu prawidłowych i wydajnych procesów przetwórstwa, w tym wytłaczania oraz otrzymaniu wytworów o wymaganych właściwościach. W dostępnej literaturze można odnaleźć stosunkowo niewiele informacji na temat otrzymywania, wytłaczania oraz właściwości PE-LD zawierającego ATH w ilości powyżej 50% i są to najczęściej opracowania dotyczące procesów prowadzonych w skali laboratoryjnej [Co-

ates i in. 1998, Pełka i Kucharski 2001, Samujło 2003, Samujło i in. 2006]. Z tego względu podjęto badania dotyczące wpływu wprowadzenia ATH i innych środków pomocniczych do polietylenu na jego właściwości adhezyjne.

Właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych określają przydatność ukonstytuowanej warstwy wierzchniej do procesów, w których zjawisko adhezji odgrywa istotną rolę [Sikora 1991, Żenkiewicz 2000, Rudawska i Kuczmaszewski 2005]. Do takich procesów można zaliczyć m.in. klejenie, malowanie, lakierowanie, uszczelnianie, drukowanie i inne. Właściwości adhezyjne mogą być określane za pomocą różnych wielkości fizycznych. Ostatnio za miarę właściwości adhezyjnych najczęściej przyjmuje się swobodną energię powierzchniową (SEP). Jest ona jedną z funkcji termodynamicznych, opisującą stan równowagi atomów w warstwie wierzchniej materiałów [Żenkiewicz 2000]. Stanowi charakterystyczną wielkość właściwą każdemu ciału. Odzwierciedla specyficzny stan niezrównoważenia oddziaływań międzycząsteczkowych, jaki występuje na granicy faz dwóch ośrodków. Swobodna energia powierzchniowa jest równa liczbowo pracy potrzebnej do utworzenia nowej jednostki powierzchni podczas rozdziału dwóch znajdujących się w równowadze faz w odwracalnym procesie izotermicznym. W celu określenia SEP ciał stałych wykorzystuje się różne metody pośrednie. Wśród nich można wyróżnić metodę Fowksa, Owensa-Wendta, Wu, Zismana, Neumana oraz coraz bardziej rozpowszechnioną metodę van Ossa-Gooda [Della Volpe i Siboni 1997, Żenkiewicz i in. 1999, Żenkiewicz 2000, 2005].

W prezentowanej pracy do określenia SEP wykorzystano metodę Owensa-Wendta, która pozwala na mniej pracochłonne i skomplikowane obliczenia [Żenkiewicz 2000]. Równanie określające można zapisać w postaci:

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (1)$$

gdzie:

γ_S – swobodna energia powierzchniowa (SEP),

γ_S^d – składowa dyspersyjna SEP,

γ_S^p – składowa polarna SEP.

Przez pojęcie składowa polarna rozumie się sumę składowych pochodzących od oddziaływań międzycząsteczkowych, m.in. polarnych, wodorowych, indukcyjnych, kwasowo-zasadowych, z wyjątkiem dyspersyjnych. Oddziaływania dyspersyjne stanowią składową dyspersyjną swobodnej energii powierzchniowej [Żenkiewicz 2000].

Aby obliczyć składową dyspersyjną (2) i polarną (3) swobodnej energii powierzchniowej, należy zmierzyć kąt zwilżania powierzchni badanych materiałów za pomocą dwóch cieczy pomiarowych o znanym napięciu powierzchniowym oraz znanych wartościach składowych polarnej i dyspersyjnej SEP. Jedna ciecz jest apolarna, druga bipolarna.

$$\left(\gamma_s^d\right)^{0.5} = \frac{\gamma_d(\cos \Theta_d + 1) - \sqrt{\frac{\gamma_d^p}{\gamma_w^p}} \gamma_w(\cos \Theta_w + 1)}{2\left(\sqrt{\gamma_d^d} - \sqrt{\gamma_d^p \frac{\gamma_w^p}{\gamma_w^d}}\right)} \quad (2)$$

$$\left(\gamma_s^p\right)^{0.5} = \frac{\gamma_w(\cos \Theta_w + 1) - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_w^d}}{2\sqrt{\gamma_w^p}} \quad (3)$$

gdzie:

- γ_s^d – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów,
- γ_s^p – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów,
- γ_d – swobodna energia powierzchniowa diiodometanu,
- γ_d^d – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej diiodometanu,
- γ_d^p – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej diiodometanu,
- γ_w – swobodna energia powierzchniowa wody,
- γ_w^d – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej wody,
- γ_w^p – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej wody,
- Θ_d – kąt zwilżania diiodometanem,
- Θ_w – kąt zwilżania wodą.

CEL BADAŃ

Celem badań było ustalenie wpływu wprowadzenia ATH i innych środków pomocniczych do polietylenu na jego właściwości adhezyjne, określone przez wartość swobodnej energii powierzchniowej.

METODYKA

W relacjonowanych badaniach wykorzystano jako tworzywo bazowe polietylen małej gęstości Malen E FGX 23-D022 ($\rho = 924 \text{ kg/m}^3$, MFR (190°C; 2,16 kg) = 2,0 g/10 min) wytwarzany przez firmę BASSEL ORLEN POLYOLEFINS. Jako bezhalogenowy środek opóźniający palenie zastosowano wodorotlenek glinu Martinal[®] OL-104G produkcji firmy ALBEMARLE ($d_{90} = 2,2\text{--}5,2 \text{ }\mu\text{m}$, $\rho = 2400 \text{ kg/m}^3$, BET = 3–5 m²/g) wprowadzany w ilości 60%. Zastosowano także środki pomocnicze – amid kwasu erukowego, amid kwasu oleinowego, amidy nienasyconych kwasów karboksylowych i glicerylooleinian w postaci środka materiałowego, w którym nośnikiem był PE-LD. Wymieniony środek dodano w ilości ustalonej na podstawie wcześniejszych badań, tj. 3%. Modyfikację polietylenu przeprowadzono przy wykorzystaniu linii technologicznej wytłaczania z granulowaniem, której szczegółową charakterystykę zamieszczono w literaturze [Samujło i in. 2006]. Proces wytłaczania otrzymanych tworzyw przeprowadzono wytlaczarką laboratoryjną Plasti-Corder PLV 151 produkcji firmy Brabender, wyposażoną w głowicę wytłaczarską liniową do wytłaczania płyt oraz urządzenie odbierające taśmowe. Proces wytłaczania prowadzono przy stałej prędkości ślimaka $\nu = 1,67 \text{ s}^{-1}$, w temperaturze w poszczególnych strefach funkcjonalnych układu uplastyczniającego wytłaczarki oraz głowicy wytłaczarskiej wynoszącej odpowiednio $t_1 = 165^\circ\text{C}$, $t_2 = 175^\circ\text{C}$, $t_3 = 185^\circ\text{C}$, $t_4 = 180^\circ\text{C}$.

Tabela 1. Charakterystyka badanych tworzyw

Table 1. Characteristic of tested materials

Oznaczenie próbki	Polietylen bazowy	Wodorotlenek glinu	Środek pomocniczy
	udział masowy, %		
1	100,0	-	-
2	40,0	60,0	-
3	37,0	60,0	3,0
4	97,0	-	3,0

Do określania wartości swobodnej energii powierzchniowej wykorzystano metodę Owensa-Wendta oraz odpowiednie zależności (2) i (3). Jako ciecze pomiarowe zastosowano wodę i diiodometan. Niezbędne wartości swobodnej energii powierzchniowej γ_s oraz jej składowych wykorzystanych cieczy pomiarowych zamieszczono w tabeli 2 [Sikora 1991, Żenkiewicz 2000, Rudawska i Kuczmaszewski 2005].

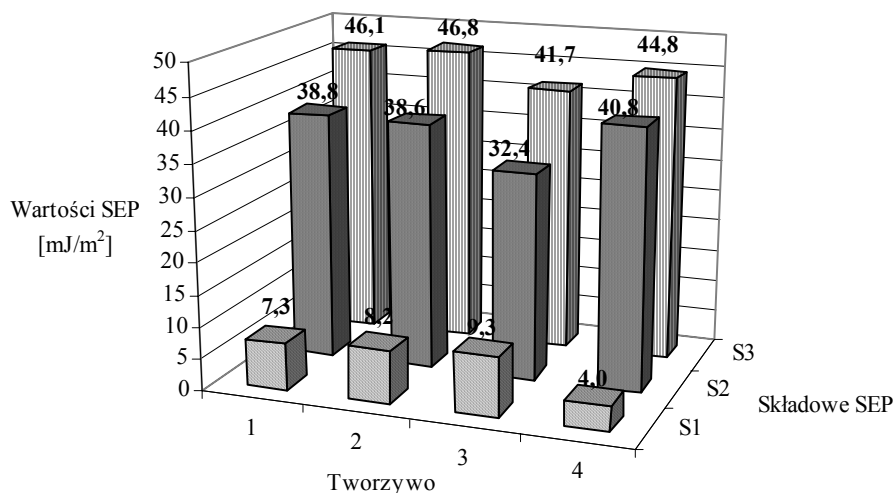
Tabela 2. Wartości swobodnej energii powierzchniowej γ_L oraz jej składowych wykorzystanych cieczy pomiarowychTable 2. Surface free energy values γ_L and its components of used measurement liquids

Ciecz pomiarowa	γ_s mJ/m ²	γ_s^d mJ/m ²	γ_s^p mJ/m ²
Woda	72,8	21,8	51,0
Dijodometan	50,8	48,5	2,3

W celu obliczenia swobodnej energii powierzchniowej przeprowadzono pomiary kąta zwilżania Θ analizowanych kompozytów. Zastosowano przy tym metodę bezpośredniego pomiaru kąta, jaki tworzy kropla cieczy pomiarowej z powierzchnią badaną, wykorzystując program do komputerowej analizy obrazu. Schemat stanowiska oraz szczegółowe postępowanie podczas badań opisano w pracy Rudawskiej i Kuczmaszewskiego [2005].

WYNIKI BADAŃ

Wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych: polarnej i dyspersyjnej analizowanych materiałów przedstawiono na rysunku 1. Wyniki badań opracowano statystycznie. Najwyższą wartość swobodnej energii powierzchniowej (46,7 mJ/m²) uzyskano dla materiału 2 – mieszaniny polietylenu (40%), wodorotlenku glinu (60%) oraz dla materiału 1 – polietylenu bazowego. Analiza tych dwóch wartości wykazała brak statystycznie istotnych różnic na przyjętym poziomie ufności 0,95. Najniższą wartość SEP (41,4 mJ/m²) otrzymano w przypadku trzeciego badanego materiału zawierającego 37% polietylenu, 60% wodorotlenku glinu oraz 3% środka pomocniczego. Dla tego przypadku otrzymano największą wartość składowej polarnej SEP (9,3 mJ/m²) oraz najniższą wartość spośród badanych materiałów składowej dyspersyjnej SEP. Najmniejszą wartość składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej (4 mJ/m²) uzyskano dla materiału polimerowego zawierającego 97% polietylenu i 3% środka pomocniczego.



Rys. 1. Swobodna energia powierzchniowa oraz jej składowe analizowanych materiałów

Fig. 1. Surface free energy and its components of tested materials

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można zauważyć, że:

1) dodatek wodorotlenku glinu do polietylenu bazowego nie powoduje wzrostu właściwości adhezyjnych (wzrostu wartości swobodnej energii powierzchniowej) – analiza statystyczna nie wykazała istotnych różnic w uzyskanych wartościach SEP dla tych przypadków,

2) dodatek do polietylenu bazowego środka pomocniczego obniża w pewnym stopniu wartość SEP, zmniejsza się również znacznie udział części polarnej w ogólnej wartości SEP; składowa polarna stanowi 9% ogólnej wartości SEP, podczas gdy w pozostałych przypadkach nawet 22%,

3) najmniejszą wartość swobodnej energii powierzchniowej (najsłabsze właściwości adhezyjne) otrzymano dla materiału zawierającego zarówno dodatek wodorotlenku glinu, jak i środka pomocniczego; jednocześnie dla tego materiału określono największą wartość części polarnej SEP oraz najmniejszą składową dyspersyjną SEP,

4) porównując polietylen modyfikowany wodorotlenkiem glinu oraz z dodatkiem wodorotlenku glinu i środka pomocniczego można zauważyć, iż dodatek środka pomocniczego wpływa na pogorszenie właściwości adhezyjnych (zmniejsza się wartość swobodnej energii powierzchniowej).

Podsumowując, polietylen modyfikowany wodorotlenkiem glinu ma takie same właściwości adhezyjne jak polietylen bazowy. Dodatek środków pomocniczych wpływa niekorzystnie na te właściwości. Powoduje zmniejszenie wartości swobodnej energii powierzchniowej, zarówno w porównaniu z czystym polietylenem, jak i polietylenem modyfikowanym.

PIŚMIENNICTWO

- Coates P.D., Rose R.M., Woodhead M., Kelly A.L. 1998. Sensitivity of in line rheometry for extrusion of $Mg(OH)_2$ filled LDPE compounds. *Int. Polymer Proc.* 13, 172.
- Della Volpe C., Siboni S. 1997. Some Reflections on Acid-Base Solid Surface Free Energy Theories. *J. Colloid and Interface Sci.* 195, 121.
- Hilado C.J. 1998. *Flammability handbook for plastics*. Technomic, Lancaster-Basel.
- Hutchinson A.R., Iglauer S. 2006. Adhesion of construction sealants to polymer foam backer rod used in building construction. *Int. J. Adhesion & Adhesives* 26, 555.
- Michalski M.-C., Hardy J., Saramago B.J. 1998. On the Surface Free Energy of PVC/EVA Polymer Blends: Comparison of Different Calculation Methods. *J. Colloid and Interface Sci.* 208, 319.
- Pełka J., Kucharski M. 2001. Trudnopalne, bezhalogenowe kompozycje termoplastyczne dla przemysłu kablowego na bazie szczepionego polietylenu liniowego (PE-LLD). Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych. Politechnika Poznańska, Poznań.
- Rudawska A., Kuczmaszewski J. 2005. *Klejenie blach ocynkowanych*. Wyd. Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin.
- Samujło B. 2003. Charakterystyka procesu wytłaczania polietylenu modyfikowanego antypirenami bezhalogenowymi i środkami pomocniczymi. *Polimery* 48, 540.
- Samujło B., Garbacz T., Kowalska B. 2006. The polyethylene modification of halogen-free flame retardants, PPS Europe/Africa Meeting, Pretoria, RPA.
- Sikora R. 1991. *Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje, właściwości i struktura*. Wyd. Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin.
- Sikora R. 1991. *Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych*. Wyd. Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin.
- Żenkiewicz M. 2000. *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*. WNT, Warszawa.
- Żenkiewicz M., Gołębiewski J., Lutomirski S. 1999. Doświadczalna weryfikacja niektórych elementów metody van Ossa-Gooda. *Polimery* 44, 212.

INFLUENCE OF POLYETHYLENE MODIFICATION BY ALUMINIUM TRIHYDRATE ON THE SURFACE FREE ENERGY VALUE

Summary. Structural and installation elements performed from the unflammable polythene (PE) more and more often joint by gluing and drift on it the different kind of the coat. This article presents research of the influence of the aluminum hydroxide ATH and other aids introduction to the polythene on his adhesive propriety, definite by the value of the surface free energy (SFE). One fixed that the introduction ATH to PE did not influence significantly on the adhesive propriety, instead follows their worsening after the introduction of aids.

Key words: polythene, aluminum hydroxide, adhesive properties, surface free energy