

BRONISŁAW SAMUJŁO<sup>1\*)</sup>, ANNA RUDAWSKA<sup>2)</sup>

## Modyfikacja polietylenu małej gęstości wodorotlenkiem glinu a jego swobodna energia powierzchniowa

**Streszczenie** — Zbadano wpływ obecności wprowadzonego do polietylenu wodorotlenku glinu (ATH) i innych środków pomocniczych na wartość swobodnej energii powierzchniowej (SEP) oraz chropowatość powierzchni wytłoczonej. Ustalono, że wprowadzenie ATH nie wpływa w sposób istotny na właściwości adhezyjne wytłaczanego PE-LD, następuje natomiast ich pogorszenie po dodaniu środków pomocniczych. Zarówno ATH, jak i środki pomocnicze powodują zwiększenie parametrów chropowatości powierzchni wytłoczonej.

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

### INFLUENCE OF MODIFICATION OF LOW-DENSITY POLYETHYLENE WITH ALUMINUM TRIHYDROXIDE ON ITS SURFACE FREE ENERGY

**Summary** — The influence of the introduction by extrusion of aluminum trihydroxide (ATH) and other auxiliary media into low-density polyethylene (PE-LD) on the surface free energy and the roughness of the composite surface has been determined. The results confirm that the introduction of ATH did not have any significant influence on the adhesive properties of the extruded PE-LD. Moreover the further addition of the auxiliary media worsened these properties (Fig. 1, Table 1). It was found that ATH as well as the other auxiliary media led to an increase in the roughness properties of the surface of the composites.

**Keywords:** polyethylene, aluminum trihydroxide, adhesion properties, surface free energy, roughness.

Coraz powszechniej wykorzystywaną metodą łączenia elementów konstrukcyjnych i instalacyjnych wykonywanych z polietylenu (PE) (np. artykułów wyposażenia wnętrz, elektrotechnicznych lub stosowanych w budowie pojazdów) jest klejenie, coraz częściej też nanosi się na te elementy powłoki o różnych właściwościach. Za pomocą klejenia łączy się również różnorodne elementy, głównie korpusów maszyn i urządzeń, a także zabawek. Wymaganiem stawianym zazwyczaj takim klejonym elementom, ze względu na miejsce i sposób użytkowania, jest ich ograniczona palność [1–3]. Cechę tę osiąga się na drodze modyfikacji chemicznej polietylenu lub zastosowanie rozmaitych środków opóźniających palenie. Obecnie za najbardziej bezpieczne, nietoksyczne i skutecznie zmniejszające wydzielanie dymu uważa się nieorganiczne wodorotlenki metali, w tym także wodorotlenek glinu (ATH) [4–8].

Stosowanie ATH w celu zmniejszenia palności PE-LD ograniczają jednak trudności związane z jego wprowadzeniem do polimeru, w ilości warunkującej znaczny

stopień uniepalnienia [6, 8]. Duże stężenie ATH w materiale utrudnia także prawidłowe prowadzenie wydajnych procesów przetwórstwa, w tym wytłaczania wytworów o kształtach złożonych, oraz otrzymanie wyrobów o wymaganych właściwościach. W dostępnej literaturze można znaleźć stosunkowo niewiele informacji dotyczących uzyskiwania, a następnie wytłaczania oraz właściwości PE-LD zawierającego ATH w ilości powyżej 50 % i są to, poza pracami na temat powłok kabli, najczęściej publikacje odnoszące się do procesów prowadzonych w skali laboratoryjnej [9–12].

O jakości uniepalnienia polietylenu decydują także, w znacznym stopniu, właściwości warstwy wierzchniej wykonanych z niego wytworów [8], gdyż to właśnie na powierzchni zachodzi wiele zjawisk i reakcji chemicznych związanych z procesem zapłonu, spalania i wygaszania ognia. W poszukiwaniu możliwości nadania wytworom różnych pożądanых cech, w tym także zwiększenia odporności na zapłon i spalanie, coraz większą uwagę skupia się na modyfikacji warstwy wierzchniej.

W ramach prowadzonych szerszych badań procesów i zjawisk związanych z otrzymywaniem, przetwórstwem oraz właściwościami polietylenu modyfikowanego ATH [6, 11–16], podjęto próbę oceny wpływu obecności ATH

<sup>1)</sup> Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Katedra Procesów Polimerowych, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin.

<sup>2)</sup> Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Katedra Podstaw Inżynierii Produkcji, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin.

\*) Autor do korespondencji; e-mail: b.samujlo@pollub.pl

i innych środków pomocniczych na właściwości adhezyjne polietylenu, a także na chropowatość powierzchni wykonanych z niego materiałów konstrukcyjnych.

Właściwości adhezyjne wierzchniej warstwy materiałów konstrukcyjnych określają podatność takiej ukonstytuowanej warstwy wierzchniej na przebieg procesów, w których zjawisko adhezji odgrywa istotną rolę [17–19]. Do procesów tych można zaliczyć, m.in. klejenie, malowanie, lakierowanie, uszczelnianie i drukowanie. Właściwości adhezyjne mogą być określane za pomocą różnych wielkości fizycznych, jednak najczęściej jako ich miarę przyjmuje się swobodną energię powierzchniową.

Swobodna energia powierzchniowa (SEP) jest jedną z funkcji termodynamicznych, charakterystyczną wielkością właściwą każdemu ciału, opisującą stan równowagi atomów w jego warstwie wierzchniej [19]. Odzwierciedla specyficzny stan niezerównoważenia oddziaływań międzycząsteczkowych występujący na granicy faz dwóch ośrodków. SEP jest liczbowo równa pracy potrzebnej do utworzenia nowej jednostki powierzchni podczas rozdziału w odwracalnym procesie izotermicznym dwóch znajdujących się w równowadze faz. W celu określenia SEP ciał stałych wykorzystuje się różne metody pośrednie, m.in. metodę Fowkesa, Owensa-Wendta, Wu oraz Zismana, Neumanna i coraz powszechniejszą metodę van Ossa—Chaudhury’ego—Gooda [19–22]. Do oceny SEP wykorzystuje się, zgodnie z przyjętą metodą pomiarową, odpowiednie wzory teoretyczne i wyniki doświadczalne. Równania przedstawiają zależności pomiędzy wartościami kąta zwilżania oraz wartościami swobodnej energii powierzchniowej cieczy wzorcowych i badanych materiałów.

W niniejszej pracy do określenia SEP wykorzystano metodę Owensa-Wendta opartą na dość wyczerpujących podstawach teoretycznych i scharakteryzowaną w licznych publikacjach naukowych [19, 20, 22, 23].

Modyfikacja warstwy wierzchniej prowadząca do zmiany jej właściwości adhezyjnych wpływa na chropowatość powierzchni, odpowiedzialną, m.in. za wytrzymałość złącz adhezyjnych [24, 25]. Zagadnienia związane z chropowatością powierzchni materiałów przeznaczonych do klejenia, stanem energetycznym tych powierzchni oraz zwilżalnością omówiono w pracach [26–32]. Na przykład, w [26] przedstawiono wyniki badań wskazujące, iż zaobserwowano zależność pomiędzy wielkościami energetycznymi wykorzystywanymi w analizie połączeń klejowych, a parametrem  $R_a$  — średnią arytmetyczną rzędnych profilu chropowatości. Analizie poddano zatem, m.in. parametry  $R_a$ ,  $R_z$  oraz  $R_{zmax}$  (parametr opisujący, odpowiednio, wysokość chropowatości według 10 punktów profilu oraz największą wysokość profilu chropowatości),  $S_m$  — średnią szerokość rowków elementów profilu chropowatości,  $R_k$  — wysokość chropowatości rdzenia,  $R_{pk}$  — zredukowaną wysokość wzniesień i  $R_{vk}$  — zredukowaną głębokość wgłębień. Oceniane wielkości były i są stosowane najczęściej ze wszystkich parametrów chropowatości powierzchni [30], w głównej

mierze ze względu na możliwości ich wyznaczania za pomocą standardowych przyrządów służących do pomiarów chropowatości.

Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu modyfikacji polietylenu ATH i innymi środkami pomocniczymi na wartość swobodnej energii powierzchniowej oraz na chropowatość powierzchni wytłoczyny.

Określone na tej podstawie właściwości adhezyjne [20] powierzchni modyfikowanego materiału mają istotne znaczenie w procesach łączenia badanych tworzyw oraz wytwarzania powłoki na ich powierzchni.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

— Wytłaczany modyfikowany polietylen małej gęstości (PE-LD) Malen E FGX 23-D022 [ $\rho = 924 \text{ kg/m}^3$ ,  $MFR (190 \text{ }^\circ\text{C}; 2,16 \text{ kg}) = 2,0 \text{ g/10 min}$ ] firmy Basell Orlen Polyolefins.

— Bezhalogenowy środek modyfikujący opóźniający palenie — wodorotlenek glinu Martinal<sup>®</sup>OL-104G firmy Albemarle ( $d_{90} = 2,2\text{--}5,2 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\rho = 2400 \text{ kg/m}^3$ ,  $BET = 3\text{--}5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) wprowadzany w ilości 60 % mas.

**T a b e l a 1.** Skład tworzyw polimerowych stosowanych do badań (% mas.)

**T a b l e 1.** Composition of the studied composites [wt. %]

Oznaczenie próbki tworzywa	Polietylen bazowy	Wodorotlenek glinu	Środek pomocniczy
1	100,0	—	—
2	40,0	60,0	—
3	37,0	60,0	3,0
4	97,0	—	3,0

— Substancje pomocnicze — amid kwasu erukowego, amid kwasu oleinowego, amidy nienasyconych kwasów karboksylowych i glicerylooleinian — w postaci naniesionego na PE-LD środka materiałowego w ilości 3 %, ustalonej na podstawie wcześniejszych badań [11, 12] (tabela 1).

### Modyfikacja

Proces modyfikacji polietylenu przeprowadzono z wykorzystaniem linii technologicznej wytłaczania z granulowaniem, składającej się z dwuślimakowej wytłaczarki współbieżnej ZE-25-33D firmy Berstorff wyposażonej w głowicę wytłaczarską z dyszą dwukanałową, urządzenia ochładzającego, urządzenia osuszającego oraz granulatora [12, 16]. Otrzymane modyfikowane tworzywa wytłaczano za pomocą wytłaczarki laboratoryjnej Plasti-Corder PLV 151 firmy Brabender, wyposażonej w głowicę wytłaczarską liniową do

wytłaczania płyt oraz taśmowe urządzenie odbierające. Proces wytłaczania prowadzono w warunkach stałej szybkości ślimaka  $1,67 \text{ s}^{-1}$  oraz temperaturze, stałej w poszczególnych strefach funkcjonalnych układu uplastyczniającego wytłaczarki, wynoszącej, odpowiednio,  $165 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $185 \text{ }^\circ\text{C}$ , oraz w stałej temperaturze dyszy głowicy wytłaczarskiej równej  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  [13, 15]. Próbkę do badań w postaci odcinków pomiarowych wytłoczyny wycinano mechanicznie.

### Metodyka badań

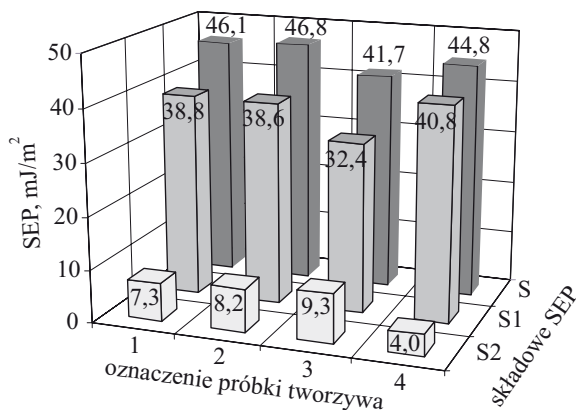
Wartości swobodnej energii powierzchniowej określano wykorzystując metodę Owens-Wendta oraz odpowiednie zależności przedstawione w literaturze [19, 23]. Jako cieczy pomiarowe zastosowano wodę i diiodometan o znanych wartościach SEP oraz jej składowych [13, 19, 20].

– Pomiary kąta zwilżania ( $\Theta$ ) badanych tworzyw przeprowadzono metodą bezpośredniego pomiaru kąta, jaki tworzy kropla cieczy pomiarowej z powierzchnią badaną. Zastosowano przy tym program do komputerowej analizy obrazu NIS Elements D (dystrybutor firma Nikon), pozwalający na pomiary kątów zwilżania oraz obróbkę statystyczną danych pomiarowych. Schemat stanowiska oraz szczegółowe postępowanie podczas badań opisano w [17, 19].

– Chropowatość powierzchni określano za pomocą wspomnianych wcześniej parametrów  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_{zmax}$ ,  $S_m$ ,  $R_k$ ,  $R_{pk}$  oraz  $R_{vk}$ . Pomiarów dokonano przy użyciu profilografometru Perthometr M2. Zdjęcia analizowanych powierzchni uzyskano stosując mikroskop stereometryczny Neophot 2.

### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wartości swobodnej energii powierzchniowej ( $S$ ) oraz jej składowych: dyspersyjnej ( $S_1$ ) oraz polarnej ( $S_2$ ) bada-



Rys. 1. Wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych dotyczące badanych tworzyw

Fig. 1. Surface free energy and its components for the studied products

nych tworzyw przedstawiono na rys. 1. Uzyskane wyniki opracowano statystycznie.

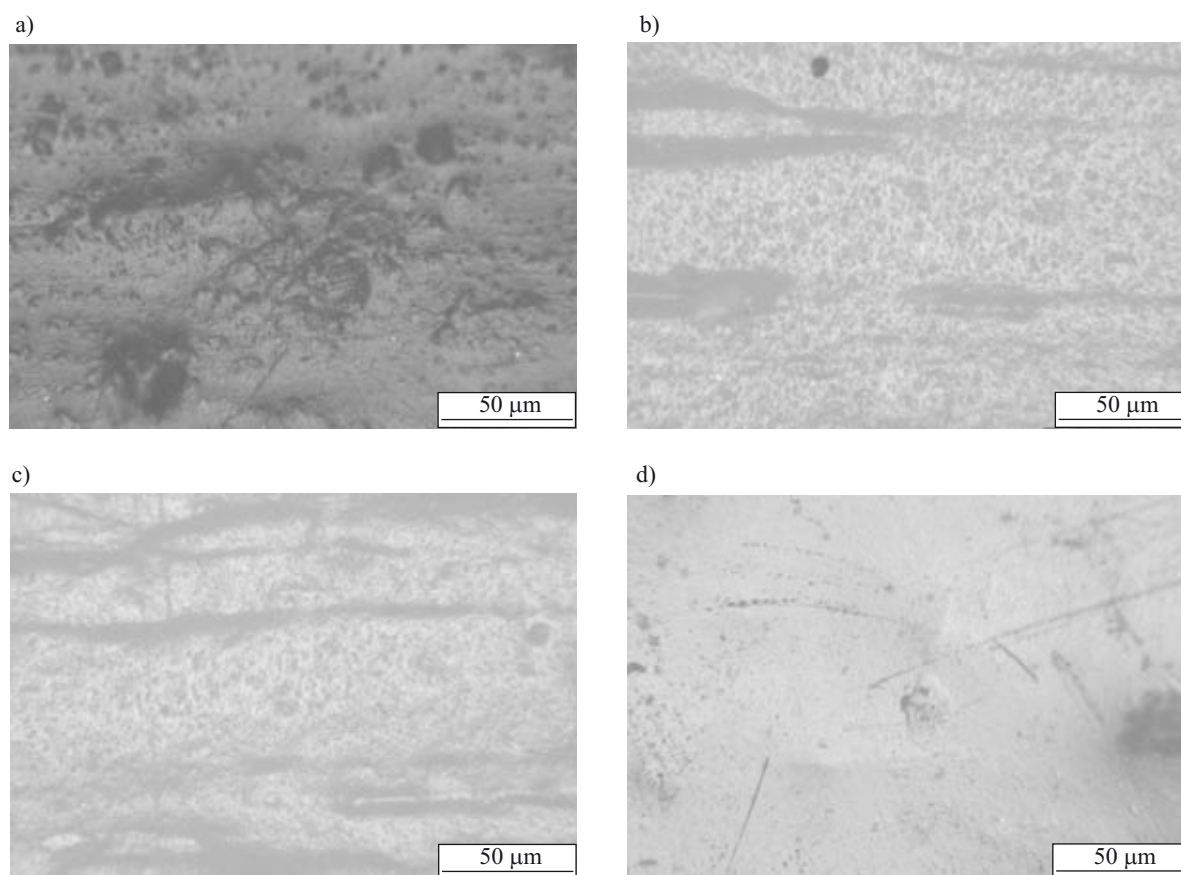
Jak można zauważyć, największą wartość SEP ( $46,7 \text{ mJ/m}^2$ ), wykazują próbki wytłoczyny z numerem 2 ( $46,8 \text{ mJ/m}^2$ ) oraz numerem 1 ( $46,1 \text{ mJ/m}^2$ ). Analiza statystyczna tych dwóch wartości wykazała brak istotnych różnic na przyjętym poziomie ufności 0,95. Najmniejszą wartość SEP ( $41,4 \text{ mJ/m}^2$ ) obserwuje się w przypadku próbki oznaczonej jako 3 i również tu wartość składowej polarnej jest największa ( $S_2 = 9,3 \text{ mJ/m}^2$ ) a składowej dyspersyjnej – najmniejsza ( $S_1 = 32,4 \text{ mJ/m}^2$ ). Najmniejszą wartość składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej ( $4,0 \text{ mJ/m}^2$ ) wykazuje próbka oznaczona numerem 4, gdzie wytłaczane tworzywo zawiera 97 % polietylenu i 3 % środka pomocniczego.

T a b e l a 2. Parametry chropowatości powierzchni badanych tworzyw

T a b l e 2. Surface roughness parameters of the studied composites

Oznaczenie próbki tworzywa	Parametry chropowatości powierzchni, $\mu\text{m}$						
	$R_a$	$R_z$	$R_{zmax}$	$S_m$	$R_k$	$R_{pk}$	$R_{vk}$
1	1,31	6,93	9,64	442	4,75	3,02	1,30
2	3,22	16,89	33,09	754	9,70	9,66	8,72
3	6,84	34,44	46,49	432	19,26	11,24	9,59
4	3,60	16,07	23,81	738	10,0	5,42	8,22

Wartości oznaczanych parametrów chropowatości powierzchni badanych tworzyw, przedstawiono w tabeli 2. Jak widać, przeprowadzona modyfikacja polietylenu powoduje znaczne zwiększenie wszystkich badanych parametrów. Największe zmiany zaobserwowano w przypadku tworzywa oznaczonego numerem 3 zawierającego wodorotlenek glinu oraz środek pomocniczy. Rysunek 2 ilustruje mikroskopowy obraz powierzchni badanych materiałów uzyskany za pomocą mikroskopu stereoskopowego. Można zauważyć wpływ obecności wprowadzonych środków pomocniczych na wygląd powierzchni wytłoczyny. Dodatki te, działając głównie jako środki smarne, zmniejszyły lepkość badanych tworzyw w temperaturze wytłaczania, a więc zmniejszyły także opory ruchu tworzywa w układzie uplastyczniającym oraz w kanałach i w dyszy głowicy wytłaczarskiej. Mniejsze wartości sił ścinających podczas przepływu tworzywa mogły powodować wzrost wymiarów aglomeratów ATH oraz pogorszenie stopnia zdyspergowania ATH w polietylenie. Jednocześnie brak kalibrowania wytłaczanej taśmy oraz zachowanie stałej prędkości odbierania przyczyniło się do poprawy wyglądu powierzchni wytłoczyny z modyfikowanego tworzywa zawierającego środki pomocnicze i zwiększenia jej chropowatości będącej najprawdopodobniej skutkiem obecności aglomeratów ATH w warstwie powierzchniowej. Wprowadze-



Rys. 2. Wygląd powierzchni tworzyw badanych próbek oznaczonych numerami: a) – 1, b) – 2, c) – 3, d) – 4 (oznaczenia zgodnie z tabelą 1)

Fig. 2. Surface structure of the studied samples (as in Table 1): a) – 1, b) – 2, c) – 3, d) – 4

nie ATH do polietylenu powoduje także zmniejszenie skurczu przetwórczego, czego widocznym efektem jest zmniejszenie zapadnięć skurczowych powierzchni (rys. 2b).

#### PODSUMOWANIE

Wprowadzenie wodorotlenku glinu do polietylenu nie powoduje wzrostu jego swobodnej energii powierzchniowej, wpływa natomiast na wzrost wartości badanych parametrów chropowatości. Dodatek do polietylenu środka pomocniczego niewiele zmniejsza wartość SEP, znacznie natomiast ogranicza w niej udział składowej polarnej.

Środki pomocnicze przyczyniają się także do wzrostu chropowatości powierzchni tak zmodyfikowanego tworzywa.

Najmniejszą wartością swobodnej energii powierzchniowej i największą chropowatością charakteryzuje się tworzywo zawierające zarówno wodorotlenek glinu, jak i środek pomocniczy. Dodatek środka pomocniczego do PE-LD modyfikowanego wodorotlenkiem glinu zmniejszając swobodną energię powierzchniową tworzywa może przyczynić się do pogorszenia wytrzymałości połączeń, np. klejowych, tego typu materiałów. Wyłaczany polietylen modyfikowany tylko wodorotlenkiem glinu

wykazuje wartości swobodnej energii powierzchniowej zbliżone do SEP polietylenu niemodyfikowanego.

Modyfikacja polietylenu jednocześnie wodorotlenkiem glinu i środkami pomocniczymi chociaż nie wpływa na uzyskanie dużej wartości SEP to jednak korzystnie zwiększa wartość jej składowej polarnej. Zjawisko to może mieć istotne znaczenie w przypadku łączenia takich tworzyw za pomocą klejenia przyczyniając się do prawidłowego doboru rodzaju kleju (np. o właściwościach polarnych).

Dodatek do PE-LD zarówno wodorotlenku glinu, jak i środka pomocniczego przyczynia się do wzrostu chropowatości powierzchni, a więc może wpływać także na zwiększenie wytrzymałości połączeń adhezyjnych, prawdopodobnie w wyniku większego udziału w ogólnej adhezji adhezji mechanicznej.

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006–2009 jako projekt badawczy nr 3T10C02730.*

#### LITERATURA

1. Skiepczo E.: *ElektroInfo* 2004, **1/2**, 32.
2. Skiepczo E.: *Zabezpieczenia* 2006, **49**, 1.
3. Iwko J.: *Mechanik* 2007, **10**, 840.
4. Boryniec S., Przygocki W.: *Polimery* 1999, **44**, 656.

5. Hilado C. J.: „Flammability handbook for plastics”, Technomic, Lancaster-Basel 1998.
6. Samujło B.: *Polimery* 2004, **49**, 191.
7. Sikora R.: „Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje, właściwości i struktura”, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1991.
8. Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A.: „Palność polimerów i materiałów polimerowych”, WNT, Warszawa 2007.
9. Coates P. D. i in.: *Inter. Polym. Process.* 1998, **13**, 172.
10. Pełka J., Kucharski M.: „Trudnopalne, bezhalogenowe kompozycje termoplastyczne dla przemysłu kablowego na bazie szczepionego polietylenu liniowego (PE-LLD)” w „Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych”, Politechnika Poznańska, Poznań 2001.
11. Samujło B.: *Polimery* 2003, **48**, 540.
12. Samujło B., Garbacz T., Kowalska B.: „The polyethylene modification of halogen-free flame retardants”, PPS Europe/Africa Meeting, Pretoria, RPA 2006.
13. Samujło B., Rudawska A.: XIII PWN, Teka Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn, Elektrotechniki, Budownictwa, t. II, Lublin 2008, str. 153.
14. Sikora J. W.: *Polym. Eng. Sci.* 2008, **48**, 1678.
15. Samujło B.: Zeszyty Naukowe Instytutu Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych „Metalchem” w Toruniu, czerwiec 2007, Toruń 2007, str. 201.
16. Samujło B., Kowalska B.: Wydawnictwo Uczelniane ATR w Bydgoszczy, Zeszyty Naukowe nr 246, Chemia i Technologia Chemiczna 11, Bydgoszcz 2006, str. 135.
17. Rudawska A., Kuczmazewski J.: „Klejenie blach ocynkowanych”, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 2005.
18. Sikora R.: „Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992.
19. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
20. Della Volpe C., Siboni S.: *J. Colloid Interface Sci.* 1997, **195**, 121.
21. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, **50**, 365.
22. Żenkiewicz M., Gołębiowski J., Lutomirski S.: *Polimery* 1999, **44**, 212.
23. Rudawska A., Zajchowski S.: *Polimery* 2007, **52**, 453.
24. Garbacz T., Tor A.: *Polimery* 2007, **52**, 286.
25. Garbacz T., Rudawska A.: „Selected aspects of examining the geometric structure of cellular polyethylene extrusion products”, The Polymer Processing Society, PPS-24 Annual Meeting, Salerno 2008.
26. Keisler C., Lataillade J. L.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 1995, **9**, 395.
27. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2006, **51**, 584.
28. Rudawska A., Jacniacka E.: *Przegląd Mechaniczny* 2005, **9S**, 119.
29. Łunarski J., Zielecki W.: *Technologia i Automatyzacja Montażu* 1994, **2**, 13.
30. Praca zbiorowa: „Specyfikacja geometrii wyrobów (GPS). Podręcznik europejski” (red. Humienny Z.), WNT, Warszawa 2004.
31. Godzimirski J. i in.: „Konstrukcyjne połączenia klejowe elementów metalowych w budowie maszyn”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1997.
32. Hazlett R. D.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 1992, **6**, 625.

Otrzymano 16 XI 2009 r.