

ANNA WOJTALA<sup>1)</sup>, WIOLETTA HERZOG<sup>1)</sup>, KRYSZYNA CZAJA<sup>2)</sup>

## Modyfikacja polietylenu małej gęstości allilomocznikiem

### MODIFICATION OF LOW DENSITY POLYETHYLENE WITH ALLYLUREA

**Summary** — Modification of low-density polyethylene (PE-LD) with allylurea (AM) by reactive extrusion in the presence of dicumyl peroxide (DCP) as radical initiator of the expected grafting reaction has been described. Modification has been done in order to increase PE-LD susceptibility to degradation in the environment. FT-IR investigations showed the probability of the intermolecular AM condensation during processing at the conditions applied (Figs. 2, 3). The changes found should not impede the process of AM grafting. The slip of extruder screw, caused by AM, has been limited by addition of silica (K) to the composition. Composition properties have been studied in wide range of concentrations of silica (up to 8 wt. %), allylurea (up to 8 wt. %) and peroxide (up to 0.6 wt. %). The material showing good breaking strength was obtained when silica content in the composition (equal to AM content) was 3 wt. %. Gel number of various compositions was also determined. The samples obtained at small amounts of DCP, up to 0.2 wt. %, showed required low crosslinking degree (Table 1). FT-IR analysis suggests the partial grafting of allylurea onto PE chains (Table 2).

**Key words:** low-density polyethylene, allylurea, silica, radical initiator, grafting, reactive extrusion, breaking strength.

Powszechne stosowanie polietylenu w gospodarce i wynikający z tego duży jego udział w odpadach składowanych na wysypiskach oraz niewielka wrażliwość na degradujący wpływ czynników środowiska naturalnego są przyczyną wielu prób modyfikowania właściwości tego polimeru w celu przyspieszenia jego użytkowej degradacji [1–10]. Jak wskazują badania, wprowadzenie do polimeru substancji wrażliwej na działanie wybranego czynnika otoczenia może w zadowalającym stopniu przyspieszyć rozkład tworzywa. Korzystne jest przy tym chemiczne związanie modyfikatora z makrołańcuchem poliolefiny (szczepienie) jako zabezpieczenie przed jego migracją na powierzchnię matrycy polimerowej i ekstrakcją z tworzywa.

Podjmując próbę zwiększenia wrażliwości polietylenu małej gęstości (PE-LD) na degradujący wpływ czynników środowiska naturalnego postanowiliśmy przeprowadzić próbę modyfikacji polimeru allilomocznikiem ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ) metodą reaktywnego wytłaczania. Końcowe wiązanie nienasycone w modyfikatorze może ułatwić jego przyłączenie do łańcucha polimeru. Z kolei, obecność ugrupowania polarnego powinna korzystnie wpłynąć na wrażliwość modyfikowanego tworzywa na działanie czynników

środowiska naturalnego. Proponowany modyfikator jest znany jako inhibitor korozji i wirusa grypy [11]. Szczepiony na skrobi pełni rolę reaktywnego plastyfikatora [12]. Nie ulega homopolimeryzacji w roztworze [12], ale polimeryzuje w stanie stałym pod wpływem promieniowania  $\gamma$  [13]. Literatura podaje również, że monoallilowe pochodne mocznika mogą ulegać kopolimeryzacji z niektórymi monomerami winylowymi i akrylowymi [11].

W charakterze rodnikowego inicjatora pożądanej reakcji szczepienia zastosowaliśmy nadtlenek dikumylu. Zbadaliśmy wpływ warunków modyfikacji i składu wyjściowych kompozycji na wytypowane właściwości uzyskanych produktów.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Materiały

- PE-LD — proszek polietylenowy D07C, produkcji Z. T. Poli-Chem Blachownia Sp. z o.o.;
- allilomocznik (AM) — produkcji Aldrich Chemical Company, temperatura topnienia 81 °C;
- nadtlenek dikumylu (DCP) — produkcji Peroxide Chemie;
- krzemionka „Arsil K” — bezpostaciowa, o gęstości nasypowej  $\leq 150 \text{ g/dm}^3$ , produkcji Zakładów Chemicznych Rudniki SA.

<sup>1)</sup> Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle.

<sup>2)</sup> Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii, ul. Oleska 48, 45-052 Opole.

## Proces szczepienia

Projektując proces modyfikacji polietylenu AM wykorzystaliśmy doświadczenia z wcześniejszych prób szczepienia na PE-LD kwasu itakonowego [14]. Tak jak uprzednio, jako inicjator rodnikowy wytypowaliśmy DCP.

Proces szczepienia prowadzono w wylączarce jednoślismakowej W-25 (Metalchem Toruń), o czterech strefach grzewczych, średnicy ślimaka  $D = 25$  i  $L/D = 28$ . Aby uzyskać próbki o dobrym ujednorodnieniu, proces prowadzono w dwóch etapach. Na pierwszym, po wstępnym, ręcznym zmieszaniu wszystkich składników kompozycji (PE-LD, AM, DCP oraz krzemionka) umieszczano je w wylączarce w temp. ok.  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , czyli w temperaturze niższej od temperatury rozkładu inicjatora. Prędkość obrotowa ślimaka wynosiła 48 obr./min. Uzyskany produkt chłodzono wodą, granulowano i przez dobę suszono w suszarce laboratoryjnej, w temp.  $50 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Na drugim etapie wysuszony granulot wprowadzano do wylączarki i w temp. ok.  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  realizowano próbę szczepienia allilomocznika na polietylenie. Wybór temperatury drugiego etapu był podyktowany z jednej strony warunkami termicznego rozkładu nadtlenu, a z drugiej ograniczeniem termiczną degradacją stosowanego modyfikatora. Prędkość obrotowa ślimaka wynosiła 64 obr./min. Produkt chłodzono wodą, granulowano i suszono dobę w suszarce w temp.  $50 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## Otrzymywanie próbek do badań

Do badań metodą FT-IR przygotowano folie grubości 100–300  $\mu\text{m}$ , do oznaczania właściwości mechanicznych sporządzono zaś wypraski grubości 2 mm. Wszystkie próbki przygotowywano metodą prasowania z wykorzystaniem prasy laboratoryjnej.

## Metody badań

### Allilomocznik

Badania stabilności termicznej AM wykonano stosując kalorymetr skaningowy Mettler Toledo DSC-822<sup>e</sup> w systemie termoanalitycznym STAR<sup>e</sup>. AM ogrzewano do zadanej temperatury z szybkością  $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  w atmosferze azotu lub powietrza. Produkty degradacji termicznej AM analizowano metodą FT-IR (aparatus — por. następny punkt).

### Produkty szczepienia

Wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*) granulotów oznaczano za pomocą plastomeru firmy Zwick, w temp.  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  i pod obciążeniem 10 kg.

Liczbę żelową, będącą miarą stopnia usieciowania próbki, oznaczano w sposób opisany w [14].

Wagowo średni ciężar cząsteczkowy ( $M_w$ ) oraz jego rozkład (*MWD*) wybranych, praktycznie biorąc nieusie-

ciowanych próbek kompozycji polietylenowych (znikoma wartość liczby żelowej) oznaczano metodą chromatografii żelowej (GPC) za pomocą aparatu firmy Waters, model 150-C. Pomiar prowadzono w temp.  $142\text{ }^{\circ}\text{C}$ , stosując szybkość przepływu rozpuszczalnika  $1\text{ cm}^3/\text{min}$ . Kalibracji dokonano za pomocą standardów polistyrenowych. Próbki rozpuszczano w zawierającym stabilizator „Santnox-R” 1,2,4-trichlorobenzenie ( $0,25\text{ g}/\text{cm}^3$ ).

Badania metodą spektrofotometrii w podczerwieni prowadzono przy użyciu spektrometru FT-IR Mattson 3000 z oprogramowaniem „Galaxy 3020” firmy Unicam. Ze względu na niejednorodną grubość badanych próbek, w badaniach ilościowych oznaczano stosunek powierzchni lub wysokości analizowanego pasma odpowiednio do powierzchni lub wysokości pasma odniesienia.

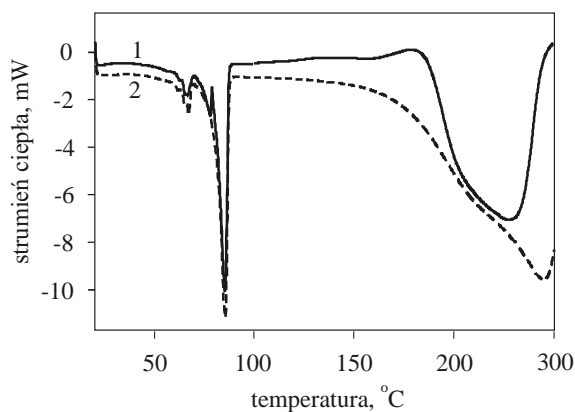
Właściwości wytrzymałościowe kompozycji przy rozciąganiu (naprężenie zrywające i wydłużenie przy zerwaniu) oznaczano wg normy PN-81/C-89034 przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron 4466; szybkość przesuwu belki wynosiła 100 mm/min.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Allilomocznik

Wstępnie zbadaliśmy stabilność termiczną AM, aby potwierdzić możliwość jego wykorzystania w zaprojektowanym procesie modyfikacji. Analiza właściwości poli(allilomocznika) prowadzona przez Usanmaza i wsp. [13] wskazuje bowiem, że podczas ogrzewania, w temp.  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  przebiega międzycząsteczkowa kondensacja grup mocznikowych z eliminacją cząsteczki  $\text{NH}_3$ . AM poddaliśmy ogrzewaniu w kalorymetrze DSC do temp.  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Uwzględniając fakt, że przemiany substancji wprowadzonej do tworzywa przetwarzanego w wylączarce przebiegają w warunkach ograniczonego dostępu powietrza, krzywe DSC rejestrowaliśmy w środowisku zarówno azotu, jak i powietrza. Ich kształt wskazuje, że po stopieniu badanego związku zachodzą bliżej nieokreślone przemiany chemiczne (rys. 1). Przebieg krzywych jest zależny od środowiska, w którym prowadzono wygrzewanie, a jego efektem jest także ubytek masy próbki.

W celu sprecyzowania charakteru przemian, których efekt zarejestrowano na krzywych DSC, wykonano metodą FT-IR analizę AM niewygrzewanego oraz wygrzewanego w różnej temperaturze w atmosferze azotu i powietrza (rys. 2). Widmo FT-IR AM niepoddanego obróbce termicznej zawiera pasma absorpcji charakterystyczne dla ugrupowania amidowego oraz nienasyconego wiązania  $\text{C}=\text{C}$ . Szerokie pasmo położone w rejonie  $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  odnosi się do drgań rozciągających wiązania N-H (przy czym dublet pasm przy  $3440$  i  $3323\text{ cm}^{-1}$  pochodzi od drgań rozciągających wiązania N-H w grupie  $\text{NH}_2$ ). Obserwować można ponadto pierwsze ( $1655\text{ cm}^{-1}$ ) i drugie ( $1560\text{ cm}^{-1}$ ) pasmo amidowe, przyporządkowane odpowiednio drganiom rozciągającym



Rys. 1. Krzywe DSC allilomocznika ogrzewanego w atmosferze powietrza (1) i azotu (2)

Fig. 1. DSC curves of allylurea heated in the atmosphere of air (1) or nitrogen (2)

grupy karbonylowej C=O oraz drganiom kombinacyjnym grup C-N i N-H. Wyraźne jest także pasmo z maksimum przy liczbie falowej ok.  $1590\text{ cm}^{-1}$  odpowiadające drganiom deformacyjnym grupy  $\text{NH}_2$ . Przy liczbach falowych  $989\text{ cm}^{-1}$  i  $927\text{ cm}^{-1}$  występują pasma drgań deformacyjnych pozapłaszczyznowych protonów w grupie winylowej.

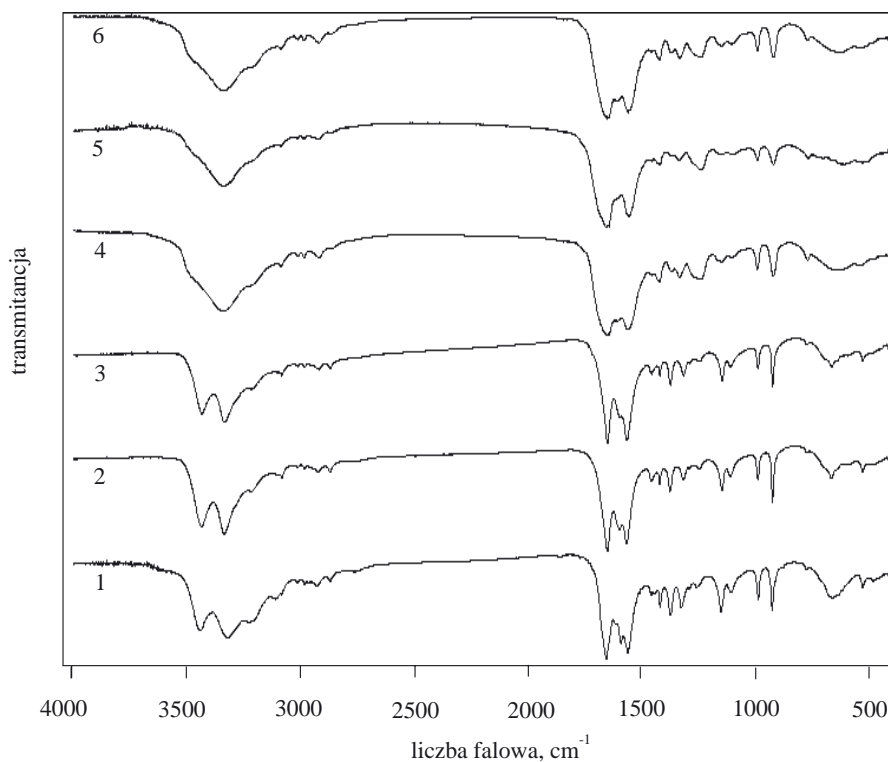
Zmiany względem próbki wyjściowej ujawniły się w widmach próbek wygrzewanych do temperatury co

najmniej  $170\text{ }^\circ\text{C}$ . Obejmowały one pasma położone przy liczbie falowej ok.  $3435$  oraz  $1600\text{ cm}^{-1}$ , co można przypisać przemianom w obrębie grup  $\text{NH}_2$ , związanym najprawdopodobniej ze wspomnianym procesem kondensacji grup mocznikowych. Nie obserwowano zmian w zakresie pasm drgań atomów grup nienasyconych. Rodzaj atmosfery, w której prowadzono obróbkę termiczną nie wywierał wpływu na dodatkowe zmiany widm, podobnie jak wzrost temperatury ogrzewania od  $170\text{ }^\circ\text{C}$  do  $180\text{ }^\circ\text{C}$ .

Rozważany proces kondensacji grup mocznikowych, wobec stwierdzonego braku reakcji z udziałem grup alilowych AM nie wyklucza możliwości wykorzystania AM w procesie modyfikacji polietylenu w założonych warunkach. Powstające prawdopodobnie dimery wciąż jeszcze zawierają ugrupowania polarne, które mogą ułatwić degradację kompozycji polietylenowej pod wpływem czynników środowiska naturalnego. Wciąż też obecne są w nich końcowe wiązanie nienasycone, co jak już wspomniano, może umożliwić szczepienie cząsteczki dimeru na makrołańcuchach polietylenu.

#### Produkty szczepienia

Na kolejnym etapie pracy podjęliśmy więc próby modyfikacji PE-LD allilomocznikiem. Określiśmy przy tym wpływ wyjściowego składu kompozycji na niektóre właściwości produktów szczepienia. Wstępne badania



Rys. 2. Widmo FT-IR allilomocznika niewygrzewanego (1) oraz allilomocznika wygrzewanego w atmosferze azotu do temp.  $160\text{ }^\circ\text{C}$  (2),  $170\text{ }^\circ\text{C}$  (4) i  $180\text{ }^\circ\text{C}$  (6) oraz w atmosferze powietrza do temp.  $160\text{ }^\circ\text{C}$  (3) i  $170\text{ }^\circ\text{C}$  (5)

Fig. 2. FT-IR spectra of allylurea either non-heated (1) or heated in the atmosphere of nitrogen up to temp.  $160\text{ }^\circ\text{C}$  (2),  $170\text{ }^\circ\text{C}$  (4),  $180\text{ }^\circ\text{C}$  (6) or in the atmosphere of air up to temp.  $160\text{ }^\circ\text{C}$  (3) or  $170\text{ }^\circ\text{C}$  (5)

wykazały, że modyfikator ten powoduje poślizg ślimaka, uniemożliwiając wytłoczenie kompozycji polietylenowej już na etapie mieszania jej składników. W związku z tym zastosowaliśmy krzemionkę jako środek przeciwpoślizgowy. Minimalna zawartość krzemionki w mieszaninie, konieczna do jej wytłoczenia, musiała być masowo równa ilości dodanego AM. Wraz ze wzrostem udziału dodatków do PE-LD następowało zmniejszenie naprężenia zrywającego i wydłużenia względnego przy zerwaniu uzyskanych kompozycji (tabela 1). Dobrą wytrzymałość zachowywały kompozycje, w których stężenie AM i równa mu zawartość krzemionki nie przekraczały 3 % mas. Badania właściwości szeregu próbek wskazują jednak, że zasadniczy wpływ na badaną wytrzymałość kompozycji wywiera obecność krzemionki. Próbkę, w której było jej dwukrotnie więcej niż AM oraz te przygotowane bez udziału allilomocznika, cechowały się mniejszą wytrzymałością niż próbki, w których był on obecny w założonym, względem krzemionki, stosunku masowym 1:1.

Obecność krzemionki uniemożliwiała również oznaczanie efektywności procesu szczepienia metodą ekstrakcji w wodzie, opisaną w publikacji [14]. Wyniki badań kompozycji po pierwszym etapie modyfikacji wskazują, że podczas gotowania w wodzie ubytek masy próbek jest większy niż ilość wprowadzonego do nich AM. Uważamy, że obserwowany efekt może być wynikiem dodatkowego wypłukiwania z kompozycji najdrobniejszych cząstek obecnej w nich krzemionki. Stężenie krzemionki, podobnie jak zawartość AM w kompozycji polietylenowej, nie wywierały natomiast istotnego wpływu na wartości wskaźnika szybkości płynięcia.

Analizując wpływ stężenia DCP na właściwości przygotowanych kompozycji zaobserwowaliśmy, że dopiero gdy jego stężenie w próbce przekraczało 0,2 % mas., bez względu na stężenie AM, w warunkach modyfikacji przebiegała reakcja sieciowania. Świadczy o tym zarówno wyraźny skok wartości liczby żelowej, jak i zmniejszenie *MFR* (tabela 1).

**T a b e l a 1.** Wpływ składu kompozycji sporządzonych na podstawie PE-LD na właściwości produktów szczepienia (ilości PE-LD — uzupełnienie do 100 % mas.)

**T a b l e 1.** Effect of the composition of PE-LD based compositions on the properties of products grafted (PE-LD content — complement of 100 wt. %)

Stężenie, % mas.			Naprężenie zrywające MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	<i>MFR</i> g/10 min	Liczba żelowa % mas.	$\overline{M}_w$	<i>MWD</i>
AM	krzemionka	DCP						
—	—	—	12,8	492	7,5	—	89 150	8,6
2	2	0,05	10,1	403	7,0	0,1	78 600	10,7
		0,10	11,1	423	5,1	0,1	—	—
		0,15	10,9	410	2,6	0,3	—	—
		0,20	11,1	416	2,1	0,9	—	—
3	3	0,05	9,8	384	5,4	0,6	—	—
		0,10	9,5	361	4,9	0,5	—	—
		0,15	9,6	364	3,6	0,5	—	—
		0,20	10,4	383	2,9	0,4	—	—
		0,24	11,2	371	1,1	14,7	—	—
		0,30	14,1	393	0,5	66,8	—	—
		0,36	12,8	379	0,6	60,1	—	—
5	5	0,05	8,3	212	5,7	0,6	—	—
		0,10	8,6	269	4,3	0,8	—	—
		0,15	8,2	158	3,6	0,3	—	—
		0,20	9,0	277	2,5	0,7	—	—
		0,30	9,2	267	0,5	47,1	—	—
		0,40	8,9	221	0,2	53,5	—	—
		0,60	8,7	183	0,3	64,9	—	—
8	8	0,05	7,9	125	4,9	0,4	—	—
		0,15	7,6	159	3,3	0,5	—	—
		0,20	8,3	148	2,6	0,4	—	—
2	4	0,05	8,9	360	6,3	0,6	89 500	10,1
		0,10	—	—	5,0	0,8	90 604	9,5
—	2	0,05	9,7	350	5,5	0,6	—	—

Potwierdzeniem wniosków wynikających z oznaczenia liczb żelowych były wyniki badania  $M_w$  i  $MWD$  wytypowanych kompozycji (tabela 1). Nie zanotowano wzrostu wartości  $M_w$  ani poszerzenia  $MWD$  w badanych próbach względem wyjściowego PE. Obserwowane różnice mieszczą się w granicach błędu pomiarowego.

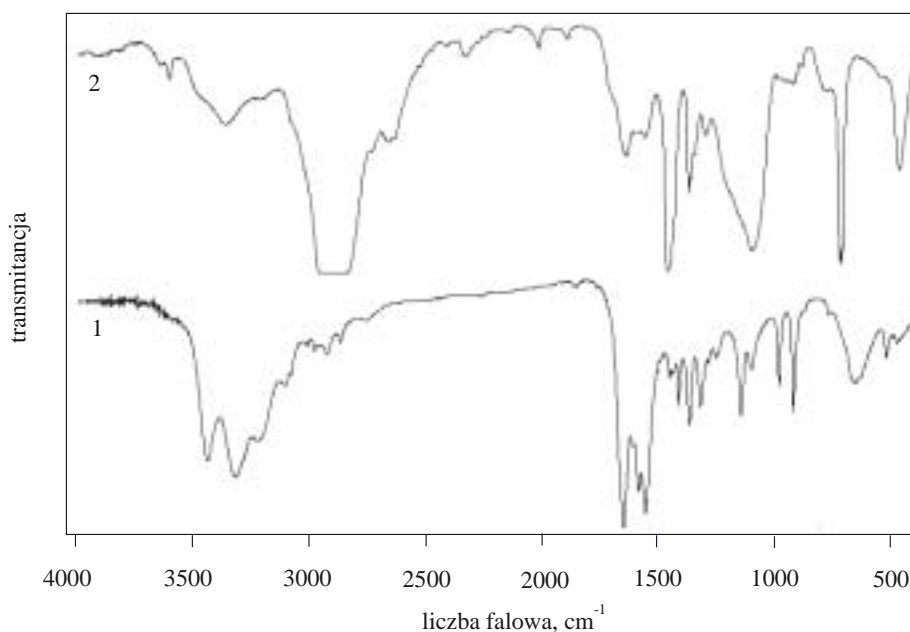
Wykorzystując metodę spektrofotometrii w podczerwieni badaliśmy stopień homogenizacji przygotowanych kompozycji polietylenowych. Analiza wartości stosunku powierzchni pasma absorpcji drgań ugrupowań karbonylowych i amidowych w zakresie 1535–1800  $\text{cm}^{-1}$  do powierzchni pasma odniesienia (charakterystycznego dla grup  $-\text{CH}_3$  w zakresie 1400–1325  $\text{cm}^{-1}$ ) przeprowadzona w odniesieniu do pięciu próbek folii wytypowanej kompozycji (2 % mas. AM, 2 % mas. krzemionki, 0,2 % mas. DCP) wskazuje mianowicie, że materiał uzyskany w wyniku dwuetapowego procesu wytłaczania jest jednorodny (wartości mieszczą się w przedziale 3,368–3,827).

Ostatnim punktem oceny właściwości kompozycji były badania ich struktury chemicznej prowadzone metodą FT-IR. Rysunek 3 przedstawia widma AM oraz jednej spośród kompozycji PE-LD/AM/DCP/krzemionka po dwóch etapach wytłaczania. Widma obu próbek zawierają szerokie pasmo w obszarze 3500–3200  $\text{cm}^{-1}$ , ale w badanej kompozycji pasmo to może odpowiadać nie tylko drganiom wiązania N-H, jak w przypadku samego AM, lecz także drganiom wolnych lub zasocjowanych grup hydroksylowych. Obecność AM w układzie potwierdzają pasma położone w zakresie 1650–1560  $\text{cm}^{-1}$  oraz pasmo drgań zginających pozapłaszczyznowych wiązania C-H w grupie winylowej przy 927  $\text{cm}^{-1}$ . Kształt

pasm ugrupowania amidowego wskazuje, że podczas przetwórstwa w wytłaczarce mogła przebiegać kondensacja grup mocznikowych AM, chociaż nie można wykluczyć występowania innych, trudnych do sprecyzowania procesów chemicznych. W widmach kompozycji zaobserwowaliśmy również pasma absorpcji grup winyldenowych (888  $\text{cm}^{-1}$ ), *trans*-winylenowych (966  $\text{cm}^{-1}$ ) i winylowych (993  $\text{cm}^{-1}$ ). Widoczne jest także niewielkie pasmo z maksimum położonym przy ok. 1817  $\text{cm}^{-1}$ , świadczące o obecności bezwodnikowej grupy karbonylowej oraz wyraźne pasmo przy 1724  $\text{cm}^{-1}$  wskazujące na występowanie grup karbonylowych pochodzenia ketonowego. Obecność krzemionki w układzie potwierdza z kolei szerokie pasmo grupy  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  położone w obszarze ok. 1000–1250  $\text{cm}^{-1}$ .

W celu stwierdzenia, czy w wyniku zastosowanej procedury AM uległ szczerpieniu na łańcuchach polietyleny, porównywaliśmy pasma charakterystyczne widm IR kompozycji po pierwszym i po drugim etapie przetwarzania. Analizowane próbki cechowała różna grubość, a zatem przeprowadzenie oznaczeń ilościowych wymagało wytypowania niezmiennego pasma odniesienia. Stwierdziliśmy, że w obrębie określonego stężenia warunek ten spełnia pasmo krzemionki 1000–1250  $\text{cm}^{-1}$ . Założyliśmy przy tym, że warunki wytłaczania kompozycji nie powodują zmian ilościowych i jakościowych dodanej krzemionki.

Podczas interpretacji widm korzystaliśmy ze wspomnianej już pracy Usanmaza i wsp. [13]. Badając proces polimeryzacji AM stwierdzili oni zanikanie pasm charakterystycznych ugrupowania  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (910–1000  $\text{cm}^{-1}$ ), podczas gdy niezmiennione zostały pasma



Rys. 3. Widmo FT-IR allilomocznika (1) oraz wybranej kompozycji PE-LD/AM/DCP/krzemionka po jej reaktywnym wytłaczaniu (2)

Fig. 3. FT-IR spectra of allylurea (1) and selected composition PE-LD/AM/DCP/silica after reactive extrusion (2)

pierwszo- i drugorzędowych amidów (ok.  $3350\text{ cm}^{-1}$  i w obszarze  $1540\text{--}1665\text{ cm}^{-1}$ ). Uznaliśmy za prawdopodobne, że także proces szczipienia będzie zachodził przy współdziałaniu grupy winylowej, powodując podobne do opisanych zmiany w widmie IR badanych kompozycji. Aby potwierdzić to przypuszczenie, porównywaliśmy widma kilku kompozycji po pierwszym i po drugim etapie przetwarzania, określając procentowe zmniejszenie (oznaczone symbolem  $\Delta$ ) stosunku wysokości pasma absorpcji grupy  $\text{C}=\text{C}$  (ok.  $927\text{ cm}^{-1}$ ) do wysokości pasma absorpcji grup hydroksylowych krzemionki ( $1104\text{ cm}^{-1}$ ) po drugim etapie wytłaczania w porównaniu z pierwszym etapem tej operacji. Zmniejszenie było wyraźniejsze w przypadku większych stężeń DCP (tabela 2). Obserwowane zmiany mogą być efektem szczipienia AM na polietylenie kosztem grupy allylowej modyfikatora, hipoteza ta wymaga jednak potwierdzenia. Być może umożliwią to wyniki zaplanowanych badań wpływu obecności AM i krzemionki w macierzy PE-LD na przebieg procesów starzenia tworzywa w naturalnych warunkach środowiska i w toku przyspieszonych testów laboratoryjnych w ksenoteście.

W dalszych badaniach zamierzamy także przeprowadzić próby zwiększenia efektywności procesu szczipienia AM na polietylenie, przez modyfikację warunków prowadzenia procesu, przy równoczesnym zabezpieczeniu przed termicznym rozkładem modyfikatora.

**T a b e l a 2.** Zmniejszenie stężenia ugrupowań nienasyconych allilomocznika w kompozycjach polietylenowych po drugim (względem pierwszego) etapie wytłaczania wyrażone wartościami  $\Delta$

**T a b l e 2.** Decrease in concentration of allylurea unsaturated groups in polyethylene compositions, after the second extrusion stage (in relation to first one), given as  $\Delta$  value

Stężenie, % mas.			$\Delta$ , %
allilomocznik	krzemionka	DCP	
2	2	0,005	29
2	2	0,20	35
2	4	0,05	31
2	4	0,20	43

#### PODSUMOWANIE

Przeprowadzono modyfikację PE-LD za pomocą allilomocznika metodą reaktywnego wytłaczania w obecności nadtlenu dikumylu jako rodnikowego inicjatora

pożądaną reakcji sieciowania. Badania wykazały konieczność stosowania środka przeciwpoślizgowego umożliwiającego wytłoczenie kompozycji. Wytypowana do pełnienia tej funkcji krzemionka „Arsil” niekorzystnie jednak wpływa na właściwości wytrzymałościowe przy zerwaniu otrzymanego tworzywa i utrudnia jego pełniejszą charakterystykę.

Badania wskazują, że w warunkach modyfikacji niewykluczone jest przebieganie reakcji kondensacji grup mocznikowych z eliminacją cząsteczki  $\text{NH}_3$  lub innych procesów z udziałem grup amidowych AM.

Kompozycje polietylenowe, do których w procesie reaktywnego wytłaczania wprowadzono nie więcej niż 3 % mas. AM i tyleż samo krzemionki cechowały się dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi przy zerwaniu. Pożyczany niski stopień usieciowania cechował kompozycje, w których stężenie nadtlenu inicjującego szczipienie nie przekraczało 0,2 % mas.

#### LITERATURA

- Xanthos M.: „Reactive Extrusion”, Oxford University Press, Nowy Jork 1992.
- Chung T. C. M.: „Functionalization of Polyolefins”, Academic Press, Nowy Jork 2002.
- Gaylord N., Mehta M.: *J. Polym. Sci. Lett.* 1982, **20**, 481.
- Bettini S. H. P., Agnelli J. A. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **74**, 247.
- Bettini S. H. P., Agnelli J. A. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **74**, 256.
- Kamath V. R., Palys L. H.: RETEC, Materiały konferencyjne, 17—18 października 1990 r.
- Ghahari S. M., Nazokdast H., Assempour H.: *Int. Polym. Process.* 2003, nr 3, 285.
- Jeziórska R., Żakowska Z., Stobińska H., Ratajska M., Zielonka M.: *Polimery* 2003, **48**, 211.
- Rudnik E., Żukowska E.: *Polimery* 2004, **49**, 132.
- Bikiaris D., Aburto J., Alric I. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **71**, 1089.
- Schildknecht C. E.: „High Polymers”, tom 28., John Wiley & Sons, 1973, str. 563.
- Ruckert D., Cazaux F., Coqueret X.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **73**, 409.
- Usanmaz A., Yilmaz O.: *Eur. Polym. J.* 1986, **22**, 657.
- Wojtala A., Czaja K., Herzog W., Dziwiński E.: *Polimery* 2003, **48**, 684.

Otrzymano 2 II 2004 r.