

ANNA WOJTALA¹⁾, KRYSZYNA CZAJA²⁾, WIOLETTA HERZOG¹⁾, EUZEBIUSZ DZIWIŃSKI¹⁾

Modyfikacja polietylenu kwasem itakonowym

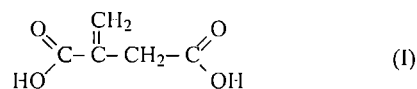
MODIFICATION OF POLYETHYLENE WITH ITACONIC ACID

Summary — Itaconic acid (KI) grafting onto PE-LD in the presence of dicumyl peroxide (DCP) was done with the aim to make the product more hydrophilic what should facilitate the polymer waste decomposition in the environment. The two-step process was realized in the single screw extruder and various concentrations of KI (3—10 wt. %) and DCP (up to 1.1 wt. %) were used. The products of KI thermal decomposition were identified using Py/GC/MS method (Figs. 2 and 3). FT-IR analysis excluded their presence in the grafted compositions while suggested KI grafting (Figs. 4 and 5). It was found, using aqueous extraction method, that the higher KI and DCP concentrations the higher grafting degree (Table 1). However, in the compositions containing >3 wt. % of KI, polymer crosslinking did not occur (Table 3) at the whole range of DCP concentration. The effects of KI and DCP concentrations in the compositions on their tensile properties were characterized.

Key words: polyethylene, radical grafting, itaconic acid, reactive extrusion, crosslinking, mechanical properties.

Procesy funkcjonalizacji poliolefin to obecnie intensywnie badany kierunek modyfikacji ich właściwości. Wśród znanych metod powszechnie stosuje się szczepienie [1], często w fazie stopionej polimeru w obecności inicjatora polimeryzacji rodnikowej. Dążenie do uzyskania homogenicznego materiału i zminimalizowania udziału reakcji niepożądanych, w tym przede wszystkim sieciowania modyfikowanej poliolefiny lub pęknięcia jej łańcuchów oraz homopolimeryzacji modyfikatora, sprawia, że procesy te prowadzi się w miarę łagodnych warunkach, w urządzeniach zapewniających jak najlepsze wymieszanie składników kompozycji.

W niniejszej pracy w charakterze modyfikatora polietylenu małej gęstości (PE-LD) wytypowano kwas itakonowy (KI) [wzór (I)] zawierający wiązanie podwójne



ułatwiające proces szczepienia, a także polarne grupy karboksylowe nadające produktowi właściwości hydrofilowe. Zamierzona modyfikacja powinna znacznie przyspieszyć rozkład odpadów polietylenowych w warunkach środowiska naturalnego.

Kwas itakonowy był już wcześniej stosowany [2, 3] do szczepienia polietylenu. Proces ten prowadzono w dwóch etapach. Mianowicie, najpierw granulaty PE wymieszany z kwasem itakonowym w wyciśnieniu (w przedziale temperatury 125—135°C) zanurzano w acetonowym roztworze inicjatora, a następnie, po odparowaniu acetonu, prowadzono szczepienie w urządzeniu typu Brabender, w temp. ok. 185°C i w atmosferze azotu. Taki sposób realizacji procesu zapewniał dobrą homogenizację mieszaniny i uzyskanie polimeru szczepionego, lecz nie chronił przed degradacją kwasu (metodą DSC autorzy niniejszej pracy stwierdzili, że rozkład KI następuje niemal natychmiast po przekroczeniu temperatury topnienia wynoszącej ok. 170°C — por. dalszy tekst) i sieciowaniem PE. Efekty tak prowadzonej modyfikacji analizowano w zakresie stężeń KI 1—5% mas. wobec kilku inicjatorów nadtlenkowych użytych w ilości do 0,5% mas.

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości procesu szczepienia PE-LD kwasem itakonowym (użytym w ilości 3—10% mas.) z jednoczesnym ograniczeniem do minimum udziału niepożądanych reakcji ubocznych. W charakterze rodnikowego inicjatora szczepienia stosowano nadtlenek dikumylu (DCP), który zgodnie z rezultatami cytowanych prac [2, 3] okazał się najkorzystniejszy w badanym układzie. Obecnie rozszerzyliśmy jednak zakres stężenia DCP do 1,1% mas. w celu zbadania jego skuteczności w procesie szczepienia modyfikatora do łańcuchów makrocząstek polietylenu oraz ograniczenia udziału reakcji ubocznych.

¹⁾ Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, 47-225 Kędzierzyn-Koźle, Energetyków 9.

²⁾ Instytut Chemii, Uniwersytet Opolski, 45-052 Opole, Oleska 48.

Tabela 5. Charakterystyka płynów przędzalniczych i właściwości mechaniczne włókien^{a)}
 Table 5. Characteristics of spinning solutions and mechanical properties of fibers

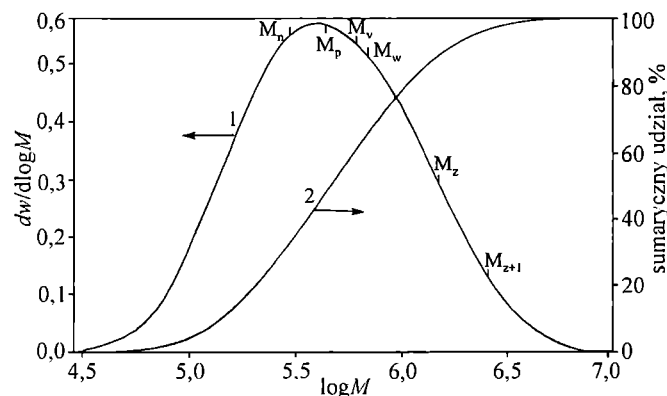
Rodzaj kopolimeru	Skład kopolimeru			$[\eta]$, dl/g	$M_w \cdot 10^{-5}$	$C_{r,p}$, % mas.	Lepkość Pa · s	R, %	Ml dtex	W cN/tex	E, %
	PEOX	blok (AN-co-AMPS)									
		AN	AMPS								
PEOX- <i>b</i> -PAN	7,65	92,35	–	2,40	3,04	14	40,47	556,9	1,82	63,76	13,70
PEOX- <i>b</i> -(AN-co-AMPS) _{n+m}	7,26	89,48	3,26	3,50	2,24	14	19,05	691,7	1,34	59,10	15,80

^{a)} $C_{r,p}$ — stężenie roztworu przędzalniczego, R — rozciąg całkowity, Ml — masa liniowa włókna, W — wytrzymałość na rozerwanie, E — wydłużenie.

pochodzące od czterech protonów $-(O-CH_2-CH_2-)_n-$, w zakresie 1,8–2,0 ppm od $-CH_2-$, zaś w zakresie 3,1–3,2 ppm od $\equiv CH$. Natomiast w widmie jonimerowego kopolimeru blokowego PEOX-*b*-(AN-co-AMPS)_{n+m} (rys. 3) obok sygnałów charakterystycznych dla PEOX i AN występują również sygnały pochodzące od segmentu AMPS, mianowicie sygnał 1,2–1,4 ppm odpowiadający grupie CH_3 , 3,5–3,6 ppm od $-CH_2-$ i 3,1–3,2 ppm od $-CH_2SO_3^-$.

Na podstawie wyników zarówno analizy elementarnej, jak i badań IR oraz 1H NMR stwierdziliśmy, iż otrzymane produkty to rzeczywiście jonimerowe kopolimery blokowe.

Monomodalny rozkład funkcji ciężaru cząsteczkowego kopolimeru PEOX-*b*-(AN-co-AMPS)_{n+m} (rys. 4) wskazuje, że warunki prowadzenia procesu pozwalają na uzyskanie produktów o zadowalającej jednorodności $M_w/M_n = 3,35$.



Rys. 4. Krzywa różniczkowa (1) i całkowa (2) rozkładu ciężaru cząsteczkowego jonimerowego kopolimeru blokowego PEOX-*b*-(AN-co-AMPS)

Fig. 4. Differential (1) and integral (2) curves for ionomeric block copolymer PEOX-*b*-(AN-co-AMPS)

Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu (tabela 5) włókien z jonimerowego kopolimeru blokowego PEOX-*b*-(AN-co-AMPS)_{n+m} predysponują go do wykorzystania na wyroby techniczne, przede wszystkim jako

materiały filtracyjne pracujące w środowiskach ciekłych lub gazowych.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki wskazują, że zaproponowane przez nas udziały MAI i warunki syntezy pozwalają na uzyskanie kopolimerów blokowych PEOX-*b*-PAN i dwu typów jonimerowych kopolimerów blokowych PEOX-*b*-(AN-co-AMPS)_{n+m} oraz PEOX-*b*-(AN-co-AA)_{n+m} charakteryzujących się niewielką polidispersyjnością i dużymi ciężarami cząsteczkowymi. Dzięki temu można z nich uzyskać włókna o korzystnych właściwościach mechanicznych.

Pracę wykonano częściowo w ramach projektu badawczego nr 3T09 B 041 17 finansowanego przez KBN.

LITERATURA

- Eisenberg A.: *Macromolecules* 1970, 3, 147.
- Ślusarczyk C., Włochowicz A.: *Polimery* 1997, 42, 353.
- Ślusarczyk C., Włochowicz A.: *Polimery* 1997, 42, 532.
- Xie M., Camberlin J.: *Macromol. Chem.* 1986, 187, 384.
- Hoeschele G. K., Witsiepe W. K.: *Makromolekules* 1973, 6, 54.
- Wagner G., Fuji T., Mayer W.: *Angew. Makromol.* 1978, 74, 295.
- Cella R. J.: *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1973, 42, 727.
- Wódka T.: *Polimery* 1987, 32, 48.
- Wódka T.: *Polimery* 1987, 32, 140.
- Wódka T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, 37, 581.
- Wódka T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 47, 407.
- Jantas R., Wódka T., Janowska G.: *Polimery* 2001, 46, 812.
- Walz R., Bömer B., Heitz W.: *Macromol. Chem.* 1977, 178, 2527.
- Huggins M. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 1946, 64, 2716.
- Heller W.: *J. Colloid. Sci.* 1954, 9, 547.
- Bamford C. H., Jenkins A. D., Jahnstern R.: *Trans. Faraday Soc.* 1959, 79, 55.
- Galin J. C., Heitz J., Remp P., Perred J.: *Bull. Soc. Chim. France* 1968, 1120.

Otrzymano 2 IX 2002 r.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Polietylen małej gęstości (PE-LD) — proszek polietylenowy D07C, producent Zakład Tworzyw PoliChem Blachownia Sp. z o.o.;

— kwas itakonowy — ok. 99-proc., producent Aldrich Chemical Company;

— nadtlenek dikumylu — producent Peroxide Chemie.

Proces szczepienia

Szczepienie prowadzono w wylączarce jednoślakowej W-25 (Metalchem Toruń) z czterema strefami grzewczymi, ze ślimakiem średnicy $D = 25$ i $L/D = 28$, stosując szybkość obrotową ślimaka 64 min^{-1} .

W celu uzyskania kompozycji o zadawalającym stopniu homogeniczności, proces modyfikacji prowadzono w dwóch etapach. Na pierwszym z nich, po wstępnym zmieszaniu polimeru z KI oraz DCP homogenizowano mieszaninę metodą wylączania w łagodniejszych warunkach (temp. 120°C). Otrzymaną kompozycję chłodzono wodą, granulowano i suszono w ciągu 24 h w suszarce laboratoryjnej w temp. $50 \pm 5^\circ\text{C}$. Celem tego etapu było rozprowadzenie stałego kwasu w masie polimeru. Na drugim etapie wysuszony granulaturę wprowadzano do wylączarki, gdzie w temp. ok. 170°C (zapewniającej stopień KI i możliwie dużą szybkość rozkładu DCP) następowało szczepienie KI do PE. Szczepiony PE chłodzono wodą, granulowano i suszono jak na pierwszym etapie.

Metody oceny produktu

Przeznaczone do badań próbki folii, grubości 100–300 μm przygotowywano metodą prasowania przy użyciu hydraulicznej prasy laboratoryjnej.

Stopień szczepienia KI do PE oceniano na podstawie wyników ekstrakcji wodnej próbek (KI dobrze rozpuszcza się w wodzie). W tym celu próbki o znanej masie, w postaci folii pociętej na małe fragmenty, umieszczano w woreczku z gazy filtracyjnej i ważono, po czym prowadzono ekstrakcję we wrzącej wodzie w ciągu 5 h; był to okres wytypowany na podstawie wcześniejszych badań wpływu czasu ekstrakcji na efektywność tej operacji. Stwierdzono bowiem, że wyniki ekstrakcji prowadzonej przez 5 i 6 h prawie nie różnią się między sobą i są tylko nieco większe niż uzyskane po 4 h ekstrakcji. Po ekstrakcji próbki suszono w temp. $50 \pm 5^\circ\text{C}$, w ciągu 48 h i ponownie ważono. Ilość szczepionego modyfikatora (w % mas.) określano na podstawie ubytku masy próbki.

Stopień usieciowania oznaczano na podstawie określonej metodą wagową zawartości żelu. Mianowicie, próbki ekstrahowano wrzącym ksylenem w ciągu 5 h,

nierozpuszczoną część kompozycji (żel) odsączano, suszono ją w temp. $50 \pm 5^\circ\text{C}$ przez 24 h i ważono.

Analizę DSC prowadzono przy użyciu mikrokalorymetru DSC 30 w systemie termoanalitycznym „Mettler TA-4000”. Próbkę o masie ok. 10 mg ogrzewano z szybkością $6^\circ\text{C}/\text{min}$, w atmosferze powietrza lub azotu.

Pirolizę kwasu itakonowego wykonano za pomocą pirolizatora firmy Fischer, typ 0316M. Analizę produktów rozkładu KI wykonano metodą chromatografii gazowej z detekcją w wariacie spektrometrii mas, wykorzystując chromatograf gazowy typ „HP 5890 Series II” (Hewlett-Packard) wyposażony w detektor masowy typ MSD 5971A (układ Py/GC/MS).

Właściwości wytrzymałościowe oznaczano stosując maszynę wytrzymałościową „Instron 4466”. Próbkę miała postać wiosełek wyciętych z wyprasek grubości 2 mm. Szybkość przesuwu wynosiła 100 mm/min.

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) oznaczano za pomocą plastometru firmy Zwick w temp. 120°C i pod obciążeniem 10 kg.

Badania metodą spektrometrii IR prowadzono przy użyciu spektrometru FT-IR „Mattson 3000” z oprogramowaniem „Galaxy 3020” firmy Unicam. Widma rejestrowano w przedziale $4000\text{—}400 \text{ cm}^{-1}$.

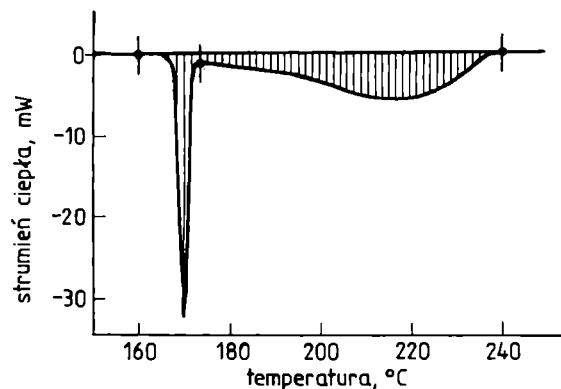
Ciężar cząsteczkowy kompozycji PE oznaczano metodą chromatografii żelowej (GPC) za pomocą aparatu firmy Waters, model 150-C. Wykonywano po co najmniej trzy wstrzyknięcia każdej próbki na kolumnę. Pomiar prowadzono w temp. 142°C w warunkach szybkości przepływu rozpuszczalnika $1 \text{ cm}^3/\text{min}$. Do kalibracji stosowano wzorce polistyrenowe. Próbkę rozpuszczano w zawierającym stabilizator „Gantox-R” 1,2,4-trichlorobenzenie ($0,25 \text{ g}/\text{cm}^3$).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Po wstępnych próbach do dalszych badań wytypowaliśmy cztery serie kompozycji zawierających odpowiednio 3, 5, 8 i 10% mas. KI. W każdej serii kompozycji zastosowaliśmy następujące stężenia inicjatora: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 lub 1,1% mas. W celach porównawczych zbadaliśmy też serię kompozycji bez udziału DCP.

Obydwa omówione uprzednio etapy procesu modyfikacji PE w wylączarce przebiegały bez zakłóceń. Kwas itakonowy topił się dopiero podczas przetwarzania układów w temp. 170°C . Uzyskane kompozycje cechowało bladorożowe zabarwienie, którego intensywność zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia KI oraz DCP.

W celu sprawdzenia stabilności termicznej modyfikatora, w stosowanych warunkach wylączania wykonaliśmy jego analizę metodą DSC. Okazało się, że w atmosferze zarówno powietrza, jak i azotu już w pobliżu temperatury topnienia (ok. 170°C) rozpoczyna się rozkład kwasu itakonowego (rys. 1). Wykorzystując układ Py/GC/MS ustaliliśmy, że produkty rozkładu KI to, obok CO_2 , bezwodnik kwasu itakonowego i/lub jego izomer — bezwodnik kwasu cytrakonowego, a także



Rys. 1. Krzywa DSC kwasu itakonowego (ogrzewanie w atmosferze azotu)

Fig. 1. DSC curve of itaconic acid heated in nitrogen atmosphere

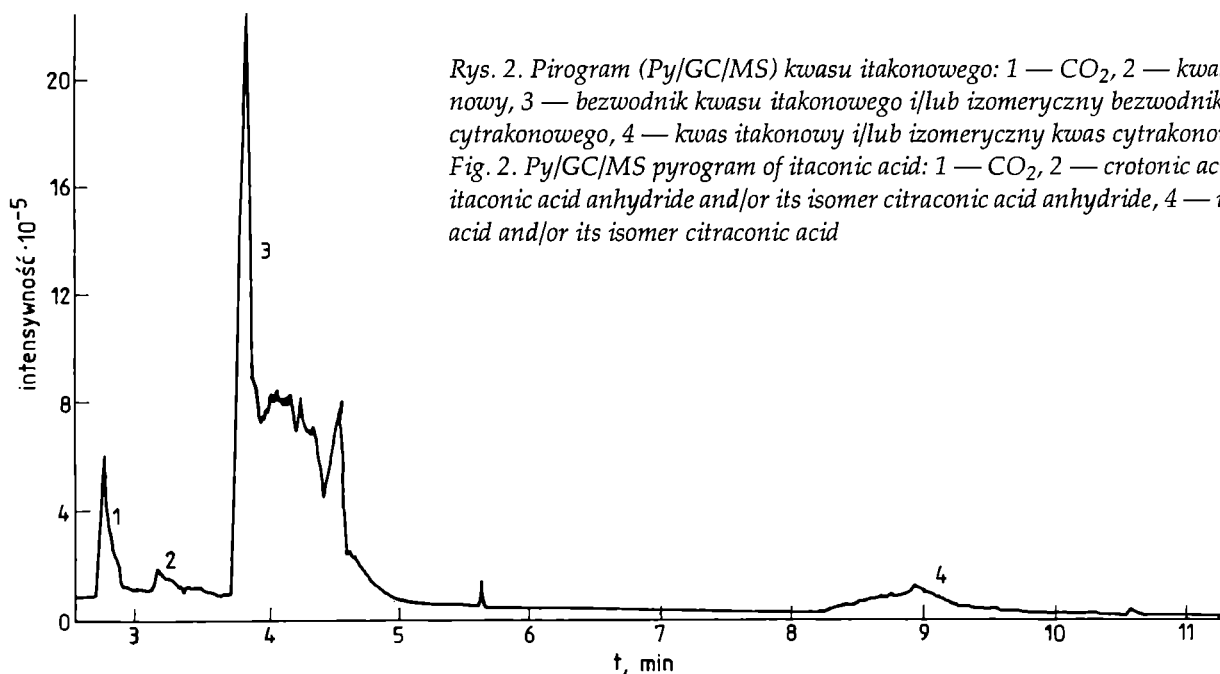
kwas krotonowy (rys. 2). Stwierdziliśmy również obecność nierozłożonego KI i/lub jego izomeru, czyli kwasu cytrakonowego.

Analogicznym badaniom poddaliśmy produkt modyfikacji PE kwasem itakonowym (10%) wobec DCP (0,3%) po pierwszym oraz po drugim etapie przetwarzania. W obydwu przypadkach uzyskaliśmy podobne pirogramy, z których wynikało, że produktami pirolizy, poza składnikami pochodzącymi z rozkładu PE oraz DCP, były wymienione uprzednio wszystkie produkty pirolizy kwasu itakonowego, mianowicie CO_2 , kwas krotonowy, bezwodnik kwasu itakonowego i/lub bezwodnik kwasu cytrakonowego (rys. 3). Stwierdzona dodatkowo obecność acetofenonu w produktach pirolizy może wynikać z niecałkowitego rozkładu DCP w warunkach wytłaczania, niewykluczone jest jednak, że po-

wstały już podczas przetwórstwa acetofenon został w całości uwolniony z tworzywa dopiero podczas pirolizy. Takie same produkty pirolizy obydwu próbek (po pierwszym i drugim etapie wytłaczania) mogą wskazywać na podobieństwo ich składu, a zatem, że zastosowane warunki modyfikacji mogły nie spowodować pożądanego szczepienia modyfikatora do makrocząsteczek PE. Możliwe jest jednak, że w wysokiej temperaturze nastąpiło odszczepienie KI od łańcuchów polietylenu i jego wtórny rozkład.

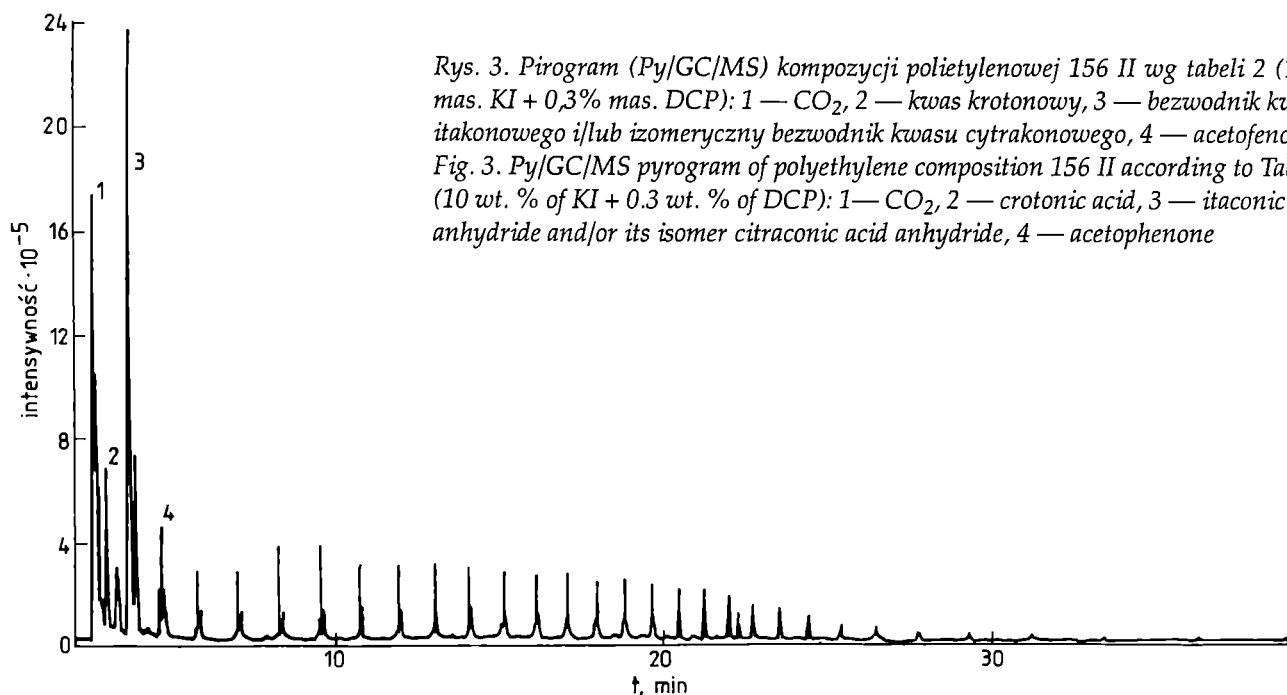
Przedstawione wyniki badań metodą Py/GC/MS nie dały również odpowiedzi na pytanie, czy stosowanym przez nas warunkom przetwórstwa towarzyszył niepożądany rozkład KI. Problem ten próbowaliśmy rozstrzygnąć metodą spektrometrii IR. W widmie FT-IR kwasu itakonowego (rys. 4, krzywa 1) występuje pasmo grupy karbonylowej (1717 cm^{-1}) pochodzenia kwasowego, pasmo drgań nienasyconej grupy $\text{C}=\text{C}$ (1635 cm^{-1}) oraz multiplet pasm w zakresie $987\text{--}818\text{ cm}^{-1}$, związany z drganiami deformacyjnymi grupy OH w kwasie karboksylowym i drganiami deformacyjnymi grupy winylidenu poza płaszczyznę wiązania $\text{C}=\text{C}$. Widoczne jest też niewielkie pasmo grupy karbonylowej, pochodzącej od bezwodnika (1802 cm^{-1}). Prawdopodobnie stosowany odczynnik zawiera pewną ilość bezwodnika kwasu itakonowego.

W widmach FT-IR kompozycji polietylenowej przed szczepieniem (rys. 4, krzywa 2) obserwowaliśmy obecność pasm charakterystycznych dla kwasu itakonowego, w tym przede wszystkim pasma grupy karbonylowej i wiązania nienasyconego $\text{C}=\text{C}$ (odpowiednio $1705\text{--}1709\text{ cm}^{-1}$ i $1627\text{--}1632\text{ cm}^{-1}$). Z kolei w widmach tworzywa po drugim etapie modyfikacji (rys. 4, krzywa 3 i rys. 5) zauważalne jest rozszczepienie pasma kwaso-

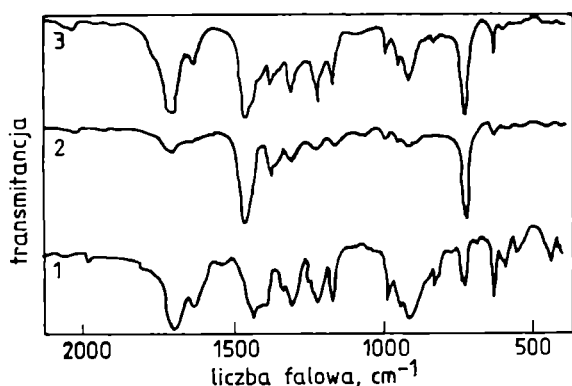


Rys. 2. Pirogram (Py/GC/MS) kwasu itakonowego: 1 — CO_2 , 2 — kwas krotonowy, 3 — bezwodnik kwasu itakonowego i/lub izomeryczny bezwodnik kwasu cytrakonowego, 4 — kwas itakonowy i/lub izomeryczny kwas cytrakonowy

Fig. 2. Py/GC/MS pyrogram of itaconic acid: 1 — CO_2 , 2 — crotonic acid, 3 — itaconic acid anhydride and/or its isomer citraconic acid anhydride, 4 — itaconic acid and/or its isomer citraconic acid

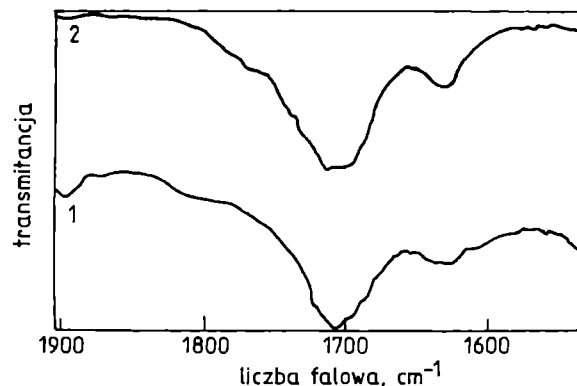


Rys. 3. Pirogram (Py/GC/MS) kompozycji polietylenowej 156 II wg tabeli 2 (10% mas. KI + 0,3% mas. DCP): 1 — CO₂, 2 — kwas krotonowy, 3 — bezwodnik kwasu itakonowego i/lub izomeryczny bezwodnik kwasu cytrakonowego, 4 — acetofenon
Fig. 3. Py/GC/MS pyrogram of polyethylene composition 156 II according to Table 2 (10 wt. % of KI + 0.3 wt. % of DCP): 1 — CO₂, 2 — crotonic acid, 3 — itaconic acid anhydride and/or its isomer citraconic acid anhydride, 4 — acetophenone



Rys. 4. Widmo FT-IR: kwasu itakonowego (1) oraz kompozycji PE (5% mas. KI + 0,9% mas. DCP) po pierwszym etapie (2) i po drugim etapie modyfikacji (3)
Fig. 4. FT-IR spectra of itaconic acid (1) and PE composition (5 wt. % of KI + 0.9 wt. % of DCP) after first (2) and second (3) steps of modification

wej grupy karbonylowej. Na podstawie publikacji [4] dotyczącej polimeryzacji KI można wnioskować, że stwierdzone rozszczepienie pasma tej grupy stanowi prawdopodobnie wynik niepełnego szczipienia kwasu itakonowego do PE. O braku całkowitego przereagowania KI świadczy dodatkowo obecność pasma pochodzącego od podwójnego wiązania C=C (1630 cm⁻¹) w widmach kompozycji po szczipieniu. Obserwowaliśmy też pojawienie się kolejnego pasma grup karbonylowych przy ok. 1760 cm⁻¹; pochodzi ono od nadkwasów lub nadestrów. Obecność tych ugrupowań może być spowodowana częściową termooksydacją łańcuchów PE w warunkach procesu szczipienia. Analiza widm FT-IR nie wykazała natomiast obecności produktów rozkładu KI



Rys. 5. Rozszczepienie pasma grupy karbonylowej w widmach FT-IR kompozycji PE przed (1) i po szczipieniu kwasem itakonowym (2)
Fig. 5. Splitting of carbonyl group band at FT-IR spectra of PE composition before (1) and after grafting with itaconic acid (2)

w badanych kompozycjach: nie występują ani pasma pochodzące od bezwodników, ani też pasma charakterystyczne dla kwasu krotonowego.

W celu sprawdzenia skuteczności operacji szczipienia przeprowadziliśmy ekstrakcję wodną próbek otrzymanych po pierwszym etapie wytłaczania (mieszanie składników kompozycji) oraz po właściwej modyfikacji prowadzonej w temp. 170°C. Jak wynika z tabeli 1, ilość modyfikatora wyekstrahowana z kompozycji po pierwszym etapie przetwarzania jest zbliżona do ilości kwasu wprowadzonego do układu. Zaskakujące rezultaty uzyskane w przypadku próbki o najmniejszym udziale (3%) KI poddające jakby w wątpliwość poprawność oznaczeń opisywaną metodą (ilość wyekstrahowanego modyfikatora wyraźnie przekracza jego udział w próbce

T a b e l a 1. Wyniki ekstrakcji wodnej kompozycji PE po I i II etapie wytłaczania (czas ekstrakcji 5 h)

T a b e l e 1. Results of aqueous extraction of PE compositions after I and II extrusion steps (extraction time 5 h)

Udział KI w kompozycji wyjściowej % mas.	Stężenie DCP % mas.	Udział wyekstrahowanego KI, % mas.	
		po I etapie wytłaczania	po II etapie wytłaczania
3	0,1	3,57	1,11
	0,5	4,96	1,01
	0,9	3,82	0,66
5	0,1	3,80	1,69
	0,5	4,22	1,60
	0,9	4,89	1,32
8	0,1	7,64	2,72
	0,5	9,44	2,49
	0,9	7,69	2,35
10	0,1	7,02	4,08
	0,5	7,69	2,29
	0,9	8,71	2,00

wyjściowej) są zapewne spowodowane niedostatecznym stopniem homogenizacji badanej kompozycji w stosowanych warunkach jednokrotnego wytłaczania: równomierne rozprowadzenie modyfikatora w matrycy polimeru jest oczywiście szczególnie trudne w razie małego jego udziału w danym układzie.

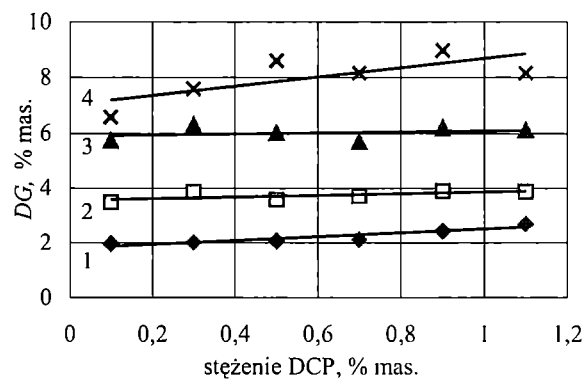
Po drugim etapie wytłaczania w każdym przypadku następowało wyraźne zmniejszenie ilości wyekstrahowanego KI. Należy przy tym zwrócić uwagę, iż stopień ekstrakcji wykazał w każdej serii tendencję malejącą ze wzrostem udziału inicjatora. Można więc sądzić, iż w wyniku zastosowanej przez nas procedury modyfikacji kwas itakonowy nie tylko został rozprowadzony w matrycy PE, lecz pod wpływem rodników powstałych z termicznego rozpadu DCP, jego cząsteczki przyłączyły się do łańcuchów polimeru. Na podstawie przedstawionych wyników ekstrakcji obliczyliśmy zgodnie z równaniem (1) stopień szczytowania (DG) modyfikatora do polietylenu:

$$DG(\%) = \frac{m_i}{m_0} \cdot 100 \quad (1)$$

gdzie: m_i — masa monomeru szczytowanego do PE w 100 g kompozycji, m_0 — początkowa masa PE w 100 g kompozycji.

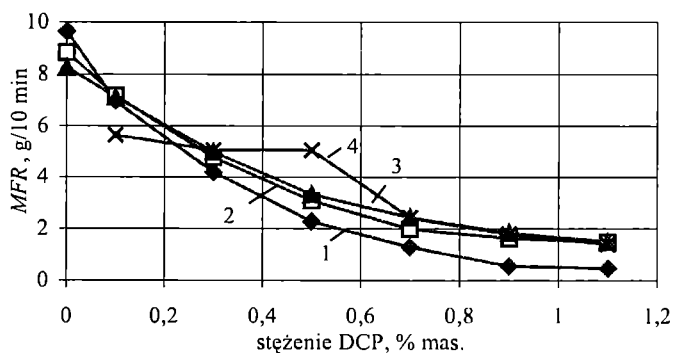
Wyniki przedstawione na rys. 6 wskazują, że stopień szczytowania rośnie nie tylko ze wzrostem udziału inicjatora, lecz zwłaszcza wyraźnie z rosnącą ilością wprowadzonego KI.

Wraz ze wzrostem stężenia DCP obserwowaliśmy zmniejszenie wartości wskaźnika szybkości płynięcia kompozycji po szczytowaniu (rys. 7). Wbrew opinii wyrażonej w pracy [2], dalsze nasze badania wykazały, że zmiany te nie wynikają ze wzrostu stopnia usieciowania, bowiem będąca miarą usieciowania polimeru oznaczona zawartość żelu (liczba żelowa) w próbkach o stężeniu KI >3% mas. w całym stosowanym zakresie stężeń



Rys. 6. Wpływ ilości DCP i kwasu itakonowego na stopień szczytowania (DG); stężenie KI: 1 — 3% mas., 2 — 5% mas., 3 — 8% mas., 4 — 10% mas.

Fig. 6. Effects of DCP and itaconic acid amounts on the grafting degree (DG). KI concentration: 1 — 3 wt. %, 2 — 5 wt. %, 3 — 8 wt. %, 4 — 10 wt. %



Rys. 7. Wpływ ilości DCP i kwasu itakonowego na wartość MFR (120°C/10 kg); oznaczenia krzywych jak na rys. 6

Fig. 7. Effects of DCP and itaconic acid amounts on MFR values of PE (120°C/10 kg); curves designation as in Fig. 6

DCP nie osiągnęła nawet wartości 2% (tabela 2). Wstępnie ustaliliśmy, że kompozycja ulega istotnemu usieciowaniu dopiero wówczas, gdy ilość DCP przekracza 1,1% mas. Jedynie próbki zawierające najmniejsze badane stężenie kwasu (3% mas.) wobec nadtlenu w ilości przekraczającej 0,3% mas. charakteryzują się wyraźnym wzrostem wartości liczby żelowej wskazującym na udział procesów sieciowania (tabela 2). Jest to prawdopodobnie spowodowane niecałkowitym wykorzystaniem DCP w procesie szczytowania niewielkiej ilości KI; nieprzereagowany DCP powoduje następne usieciowanie polimeru.

Dodatkowych dowodów słuszności przedstawionego wyżej wniosku, iż obserwowane zmiany właściwości próbek nie są rezultatem ich usieciowania, dostarczają wyniki oznaczeń ciężaru cząsteczkowego. Przede wszystkim nie stwierdziliśmy pogorszenia rozpuszczalności badanych polimerów, które mogłoby wskazywać na ich usieciowanie. Stwierdziliśmy nawet częściową degradację łańcuchów polimerowych jako