

Badania właściwości termomechanicznych i morfologii rur z polietylenu poddanych procesowi starzenia za pomocą promieniowania UV

Adam Gnatowski^{1),*}, Mateusz Chyra¹⁾, Włodzimierz Baranowski¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.308

Streszczenie: Ocenie poddano właściwości termomechaniczne i strukturę polietylenu przed i po procesie starzenia za pomocą promieni ultrafioletowych. Próbki do badań wycięto z rur wytworzonych metodą wytłaczania. Przeprowadzono termiczną analizę dynamiczną (DMTA), badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz obserwacje pod mikroskopem, przy powiększeniu 400×. Wykonano pomiary twardości, barwy oraz połysku próbek. Wykazano, że promieniowanie UV powoduje nieodwracalne zmiany w polietylenie. Pogorszeniu ulegają właściwości mechaniczne tworzywa – zmniejsza się wartość modułu zachowawczego oraz tangensa kąta stratności. Próbki polietylenu po starzeniu za pomocą promieniowania UV wykazują niższy stopień krystaliczności, zmniejsza się ich twardość, zmianie ulega odcień barwy oraz połysk. Pogorszeniu ulega również wytrzymałość na rozciąganie. W badaniach mikroskopowych zarejestrowano niewielkie zmniejszenie sferolitów.

Słowa kluczowe: polietylen, starzenie UV, właściwości termiczne, właściwości mechaniczne, barwa, połysk, morfologia.

Analysis of thermomechanical properties and morphology of polyethylene pipes after aging by UV radiation

Abstract: This paper presents the results of an assessment of structure and thermomechanical properties of polyethylene before and after the aging by UV irradiation. The test specimens were cut from the pipes manufactured by extrusion. They were analyzed using dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), differential scanning calorimetry (DSC) and microscopic examination at 400× magnification. The hardness, colour and gloss of the specimens were also investigated. It was shown that UV radiation induces irreversible changes in polyethylene leading to deterioration of polymer mechanical properties i.e. a decrease of storage modulus and mechanical loss tangent values. Polyethylene samples exhibit a lower degree of crystallization, reduced hardness and tensile strength as well as changed gloss and colour tone after UV aging. Also, a slight reduction in the size of spherulites was observed in microscopy investigations.

Keywords: polyethylene, UV aging, thermal properties, mechanical properties, colour, gloss, morphology.

Tworzywa poliolefinowe są stosowane w różnych gałęziach światowego przemysłu, głównie w technologii wytłaczania i wtryskiwania. Z polietylenu np. są wykonywane wytwory, takie jak: rury, folie oraz wszelkiego rodzaju opakowania [1–5].

Właściwości tworzyw polimerowych w dużym stopniu zależą od warunków użytkowania, tj. od temperatury, czasu obciążenia, rodzaju odkształcenia, warunków atmosferycznych oraz promieniowania UV. Wymienione czynniki mogą w znacznym stopniu wpływać na właści-

wości chemiczne, fizyczne, mechaniczne i estetyczne użytkowanych tworzyw polimerowych [5–11].

Pojęcie starzenia jest używane do określenia zmian fizycznych właściwości polimerów, spowodowanych reakcjami chemicznymi lub fotochemicznymi, w wyniku których następuje rozerwanie łańcucha lub sieciowanie makrocząsteczek [6–8, 11–13]. Stosowanie materiałów polimerowych w środowisku naturalnym wymaga doboru odpowiedniego typu materiału w zależności od przeznaczenia i warunków pracy. Celem badań była ocena właściwości rur po okresie składowania. Określano zmiany właściwości mechanicznych i termicznych polietylenu poddanego procesowi starzenia pod wpływem promieniowania UV. Wyznaczano charakterystyki mechaniczne przy obciążeniu statycznym, jak również

¹⁾ Politechnika Częstochowska, Instytut Technologii Mechanicznych, Al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa.

^{*} Autor do korespondencji; e-mail: gnatowski@ipp.pcz.pl

zmiany właściwości polimerów w szerokim zakresie temperatury i obciążenia. Metodą termicznej analizy dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA) oceniano przemiany zachodzące w materiałach polimerowych. Znajomość przebiegu zmian modułów dynamicznych Younga i tangensa kąta stratności mechanicznej pozwala na ustalenie związku między cechami cząsteczkowymi a właściwościami mechanicznymi materiałów polimerowych [6–8, 14, 15].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań użyto próbek o grubości 4 mm, wyciętych wzdłuż z warstwy zewnętrznej rur o średnicy nominalnej 63 mm oraz grubości ścianki 5,8 mm, o $SDR = 11$; wytłaczanych z dwóch handlowych gatunków polietylenu: PE 3802 YCF, o wskaźniku szybkości płynięcia 0,88 g/10 min oraz PE XSC 50 Orange, o wskaźniku szybkości płynięcia 0,3 g/10 min, produkcji Total Petrochemicals. Obydwa rodzaje polietylenu są przeznaczone do wytłaczania rur, służących do budowy sieci gazowych. Do badań wybrano polimery różniące się wskaźnikiem szybkości płynięcia, twardością i wytrzymałością na rozciąganie.

Proces starzenia

Proces starzenia przeprowadzono w komorze do badań, przy użyciu promieni UV emitowanych za pomocą wysokoprężnej rtęciowej lampy wyładowczej. Czas naświetlania próbek w komorze, równy 1,2 dnia, obliczono przyjmując — na podstawie danych literaturowych [16–18] — moc całkowitego promieniowania słonecznego w ciągu roku, wynoszącą 1000 kWh/m². Obliczony czas naświetlania z zastosowaniem lampy wyładowczej o określonej mocy, odpowiadał półrocznemu okresowi promieniowania słonecznego [19, 20].

Rury najlepszej jakości uzyskano w warunkach następujących parametrów wytłaczania:

- temperatura poszczególnych stref cylindra wytłaczarki: $t_1 = 180$ °C, $t_2 = 181$ °C, $t_3 = 182$ °C, $t_4 = 183$ °C, $t_5 = 185$ °C;
- temperatura głowicy wytłaczarki — 185 °C;
- prędkość obrotowa ślimaka — 69,2 dm³/min;
- prędkość odciągu — 1,2 m/min;
- masowe natężenie przepływu — 76,1 kg/h.

Metody badań

— Dynamiczne właściwości mechaniczne oznaczano, wykorzystując urządzenie DMA 242 firmy Netzsch, wyposażone w uchwyt do trójpunktowego zginania próbki w kształcie belki o wymiarach 10 × 7 × 4 mm. Próbkę obciążano sinusoidalnie zmienną siłą, z częstotliwością 1 i 10 Hz oraz ogrzewano z szybkością 3 °C/min w zakresie temperatury od -150 do 150 °C. Rejestrowano moduł

zachowawczy E' , moduł stratności E'' oraz tangens kąta stratności $\tan\delta$.

Termogramy DSC rejestrowano przy użyciu aparatury Phox 204 PC firmy Netzsch, z szybkością ogrzewania próbki 10 °C/min, w przedziale temp. 50–190 °C. Stopień krystaliczności oznaczano wykorzystując oprogramowanie urządzenia Netzsch Proteus. Program umożliwia badanie przebiegu topnienia próbki w określonym przedziale temperatury oraz wyznaczenie pola powierzchni między krzywą termograficzną a linią podstawową, w zakresie występowania refleksu endotermicznego.

— Próbki ważono za pomocą wagi firmy Sartorius, o dokładności 0,01 mg, z możliwością wewnętrznej kalibracji oraz zamknięcia przestrzeni pomiarowej. Masa próbek mieściła się w przedziale 7–10 mg.

— Morfologię polimerów obserwowano pod mikroskopem Nikon Eclipse 2000, w powiększeniu 400×. Próbki do badań wycinano z warstwy wierzchniej rur za pomocą mikrotomu firmy Thermo Electron Corporation, z prędkością 24 μm/s. Grubość próbek wynosiła 20 μm, a ich powierzchnia zawierała się w przedziale 2–4 mm².

— Badania barwy prowadzono przy użyciu spektrofotometru firmy X-rite. Otrzymano wyniki w postaci dwóch współrzędnych a , b opisujących barwę i trzeciej L charakteryzującej jasność badanych próbek. Wartości parametru a określają zmianę barwy od zielonej do czerwonej, a wartości parametru b od niebieskiej do żółtej. Jasność wyrażona parametrem L określa zmianę od czerni do bieli, przy czym $L = 100$ wskazuje na barwę białą, natomiast $L = 0$ odpowiada barwie czarnej. Otrzymane wartości porównano ze skalą barw i jasności [21].

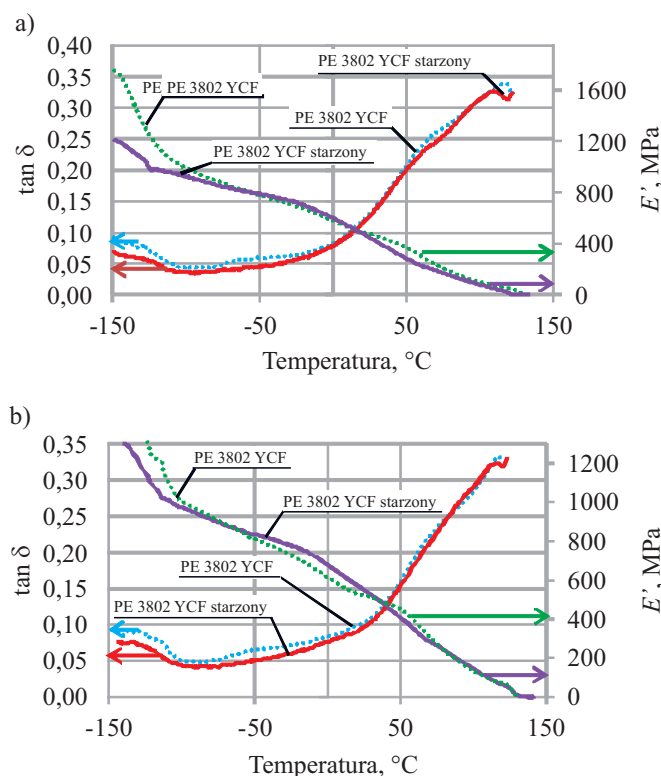
— Połysk oceniano za pomocą urządzenia firmy Elcometer, przy kącie odbicia światła równym 20°.

— Twardość określano metodą wciskania kulki oraz metodą Shore'a.

— Wytrzymałość na rozciąganie badano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Inspekt Desk 20 firmy „Hegewald & Peschke”. W statycznej próbie jednoosiowego rozciągania z prędkością 50 mm/min określano wytrzymałość przy rozciąganiu, wydłużenie przy maksymalnym naprężeniu i wydłużenie przy zerwaniu.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Rysunki 1 i 2 przedstawiają wyznaczone metodą DMTA krzywe termograficzne badanych tworzyw polimerowych, przed i po procesie starzenia pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Analiza krzywych wykazuje, że starzenie polietylenu pod wpływem promieni ultrafioletowych wpływa na zmniejszenie zarówno modułu zachowawczego, jak i tangensa kąta stratności. Podobne zmiany po procesie starzenia zarejestrowano w próbkach zarówno PE 3892 YCF, jak i PE XSC 50 Orange. Starzenie spowodowało zmniejszenie wartości modułu zachowawczego badanych materiałów w całym zakresie przebiegu krzywej. W przypadku polietylenu PE 3892 YCF w fazie zeszklenia, spadek ten osiągnął wartość pra-

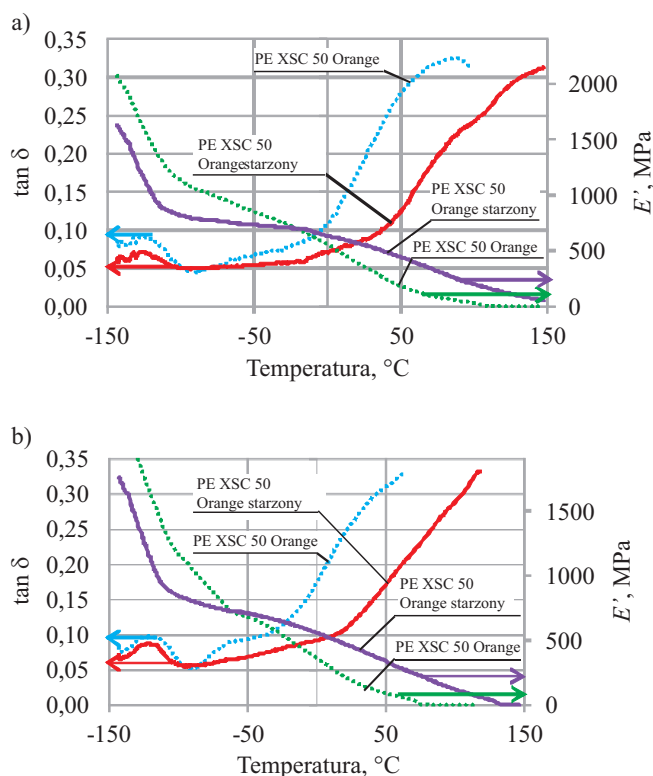


Rys. 1. Zależność modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności mechanicznej od temperatury, polietylenu PE 3802 YCF, określona przy częstotliwości: a) 1 Hz, b) 10 Hz

Fig. 1. Dependence of the storage modulus and mechanical loss tangent on the temperature of polyethylene PE 3802 YCF for the frequencies: a) 1 Hz, b) 10 Hz

wie 650 MPa, a w przypadku polietylenu PE XSC 50 Orange moduł zachowawczy zmniejszył się o wartości z przedziału 400–250 MPa. W odniesieniu do badanych materiałów zarówno przed, jak i po starzeniu zarejestrowano odmienną zależność modułu zachowawczego od temperatury, w zakresie odkształceń sprężystych i przejścia szklistego, różnice dotyczyły również wartości.

W zakresie fazy odkształceń wysokoelastycznych różnica nie jest już bardzo wyraźna, przy czym w przypadku polietylenu PE 3892 YCF po procesie starzenia, w tym zakresie zaobserwowano znacznie mniejszy wpływ temperatury na zmiany modułu zachowawczego. W temp. 80–120 °C, czyli w końcowym zakresie eksploatacji, różnica między wartościami E' próbek polimerów przed i po starzeniu jest już nieznaczna.



Rys. 2. Zależność modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności mechanicznej od temperatury, polietylenu PE XSC 50 Orange, określona przy częstotliwości: a) 1 Hz, b) 10 Hz

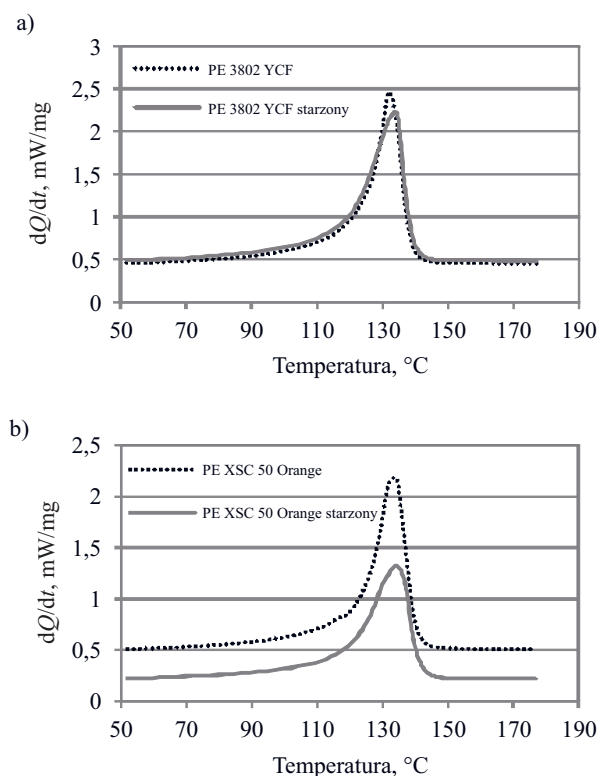
Fig. 2. Dependence of the storage modulus and mechanical loss tangent on the temperature of polyethylene PE XSC 50 Orange for the frequencies: a) 1 Hz, b) 10 Hz

Z przebiegu krzywych zależności $\tan \delta$ od temperatury, w warunkach częstotliwości 1 i 10 Hz wynika, że temperatura zeszklenia badanych materiałów przed i po starzeniu ma zbliżoną wartość, widoczne różnice wiążą się natomiast z przebiegiem krzywych. W przypadku polietylenu PE XSC 50 Orange przed starzeniem, maksimum tangensa kąta stratności związane z przemianą relaksacyjną przy częstotliwości 10 Hz, zarejestrowano w temperaturze zeszklenia równej -121,7 °C. Efekt jest spowodowany ruchami segmentów makrocząsteczek w obszarze amorficznym, a położenie maksimum zależy od struktury krystalograficznej polimeru [22, 23]. Po procesie starzenia, w temperaturze zeszklenia przy częstotliwości 10 Hz zarejestrowano zmniejszenie wartości maksimum $\tan \delta$. Zaobserwowana zależność jest podobna do

T a b e l a 1. Wyniki badań polietylenów metodą DSC obliczone za pomocą programu Netzsch Proteus

T a b l e 1. Results of DSC investigations of polyethylenes calculated using Netzsch Proteus software

Tworzywo polimerowe	Stopień krystaliczności, %	Zakres temperatury topnienia, °C	Temperatura topnienia maks. refleksu, °C	Entalpia topnienia, J/g
Polietylen 3802 YCF	47,9	127,1–138,1	131,2	140,2
Polietylen 3802 YCF starzony	46,2	121,1–138,6	134,2	135,3
Polietylen XSC 50 Orange	43,1	125,2–139,4	133,2	126,3
Polietylen XSC 50 Orange starzony	33,9	121,6–140,7	135,1	99,47



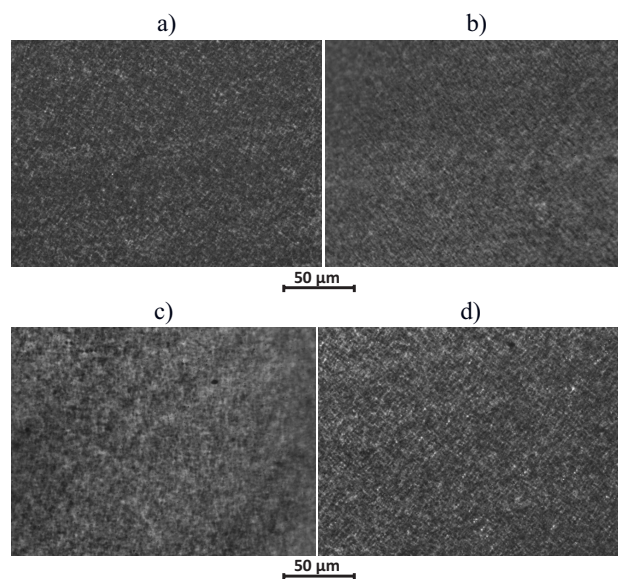
Rys. 3. Termogramy DSC: a) polietylenu PE 3802 YCF przed i po starzeniu, b) polietylenu PE XSC 50 Orange przed i po starzeniu
Fig. 3. DSC thermograms of: a) polyethylene PE 3802 YCF before and after aging, b) polyethylene PE XSC 50 Orange before and after aging

zależności zarejestrowanej w przypadku PE 3802 YCF. Im niższy stopień krystaliczności polietylenu, tym maksimum relaksacji jest mniejsze i przesunięte w kierunku niższej temperatury [22, 23]. Oznaczony stopień krystaliczności zestawiono w tabeli 1.

Na podstawie analizy termogramów DSC stwierdzono (rys. 3), że starzenie przy użyciu promieni ultrafioletowych w istotnym stopniu wpłynęło na zawartość fazy krystalicznej oraz właściwości termiczne polietylenów. Można zauważyć zmniejszenie zawartości fazy krystalicznej w polietylenach poddanych działaniu UV. W przypadku zarówno polietylenu PE 3802 YCF, jak i polietylenu PE XSC 50 Orange rozszerzeniu uległ zakres temperatury topnienia. Wzrosła temperatura, w której topnienie fazy krystalicznej przebiegało najszybciej. Większy odnotowany spadek stopnia krystaliczności dotyczy tworzywa PE XSC 50 Orange. Z kolei większe rozszerzenie zakresu temperatury topnienia nastąpiło w przypadku polimeru PE 3802 YCF.

Analizując morfologię badanych polietylenów stwierdzono, iż starzenie z udziałem UV nie spowodowało istotnych zmian, stwierdzono jedynie rozdrobnienie elementów strukturalnych (rys. 4).

W dalszym ciągu jednak występuje duża liczba małych, gęsto upakowanych sferolitów, o słabo zarysowanym kształcie. Mikrostruktura wewnętrzna badanych materiałów pozostaje uporządkowana i regularna. Nie

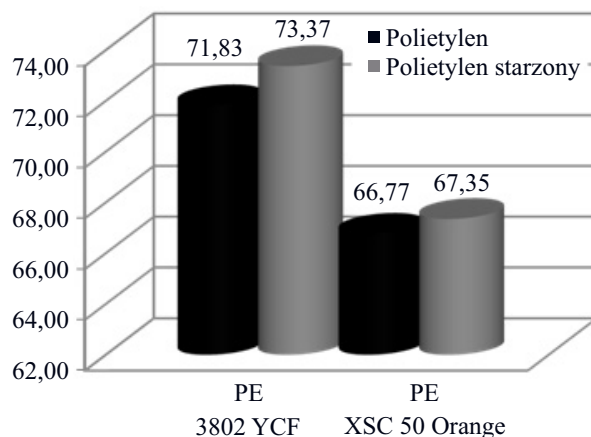


Rys. 4. Morfologia polietylenu (pow. 400×): a) PE 3802 YCF, b) 3802 YCF po starzeniu, c) PE XSC 50 Orange, d) PE XSC 50 Orange po starzeniu

Fig. 4. Morphology of polyethylene (magnification 400×): a) PE 3802 YCF, b) PE 3802 YCF after aging, c) PE XSC 50 Orange, d) PE XSC 50 Orange after aging

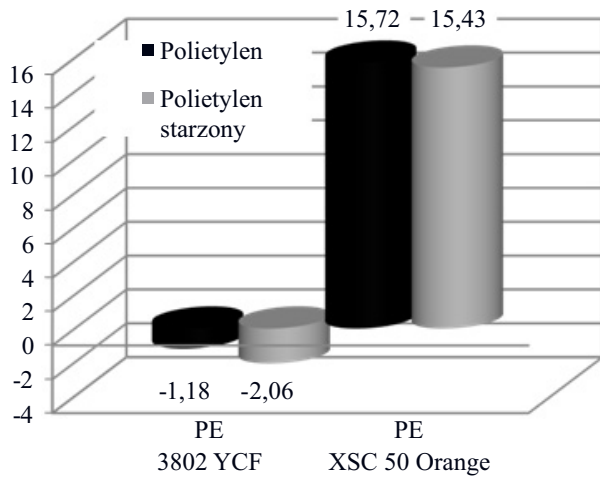
występują obszary o wyraźnie większych lub mniejszych skupiskach sferolitów.

Wyniki pomiaru barwy, w postaci graficznej przedstawiają rys. 5–7. Starzenie za pomocą promieni ultrafioletowych wpłynęło na zmiany w barwie badanych tworzyw. Zmiany te, w znacznej mierze, mogą być spowodowane degradacją fotochemiczną barwnika. W przypadku starzonego polietylenu zarówno 3802 YCF, jak i XSC 50 Orange nastąpił wzrost jasności, barwa natomiast zmieniła odcień na bardziej zielony oraz niebieski. Mierzone wartości połysku badanych tworzyw zestawiono na rys. 8. Starzenie za pomocą promieni UV spo-



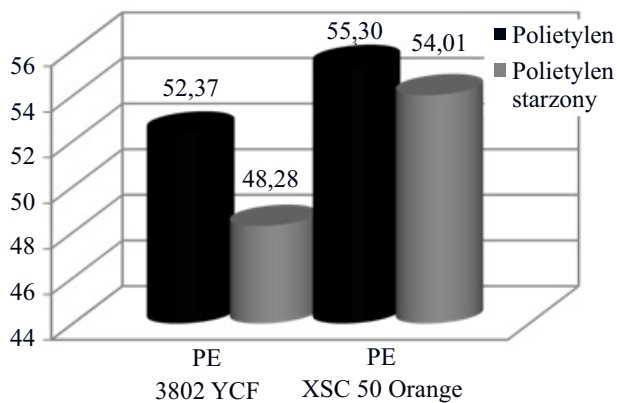
Rys. 5. Wartości jasności polietylenu PE 3802 YCF oraz polietylenu PE XSC 50 Orange, przed i po starzeniu

Fig. 5. Lightness values of polyethylene PE 3802 YCF and polyethylene PE XSC 50 Orange before and after aging



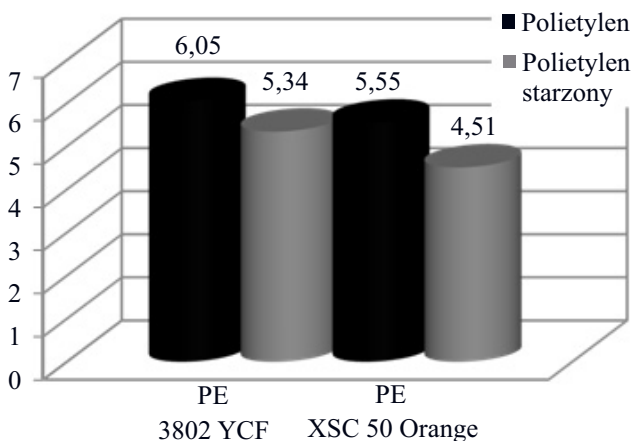
Rys. 6. Współrzędna a badanych polietylenów przed i po starzeniu za pomocą promieni UV

Fig. 6. Value of a coordinate for the investigated polyethylenes before and after aging by UV radiation



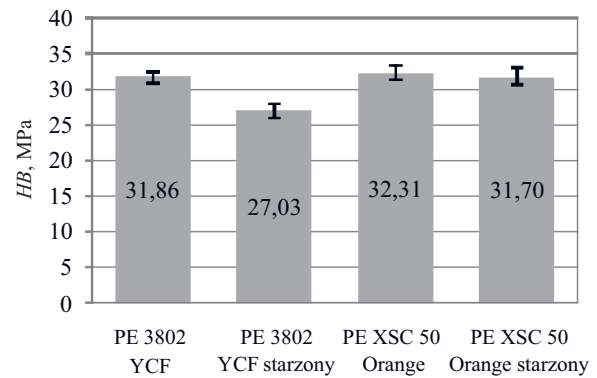
Rys. 7. Współrzędna b badanych polietylenów przed i po starzeniu za pomocą promieni UV

Fig. 7. Value of b coordinate for the investigated polyethylenes before and after aging by UV radiation



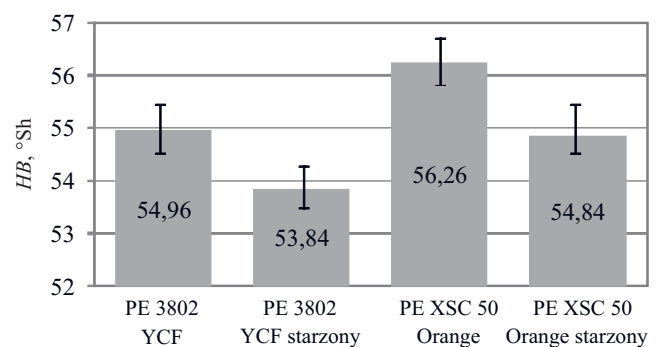
Rys. 8. Połysk polietylenów PE 3802 YCF oraz PE XSC 50 Orange, przed i po starzeniu za pomocą UV

Fig. 8. Gloss of polyethylenes PE 3802 YCF and PE XSC 50 Orange before and after aging by UV radiation



Rys. 9. Twardość polietylenów oznaczona metodą wciskania kulki

Fig. 9. Hardness of polyethylenes determined using ball indentation method

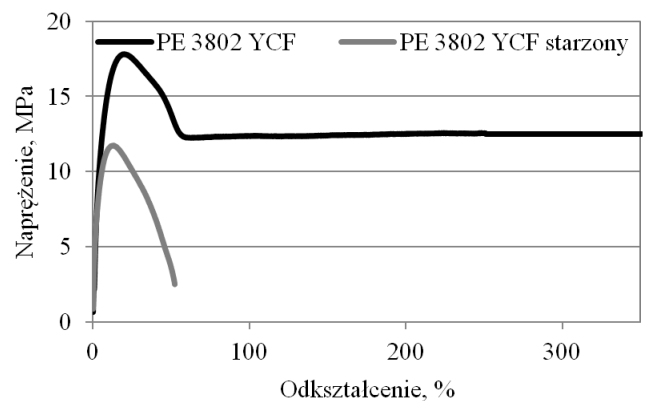


Rys. 10. Twardość polietylenów oznaczona metodą Shore'a

Fig. 10. Hardness of polyethylenes determined by Shore's method

wodowało spadek połysku zarówno polietyleny PE 3802 YCF, jak i polietyleny XSC 50.

Wyniki badań twardości oznaczanej metodą kulkową i metodą Shore'a (rys. 9, 10) wskazują na pogorszenie tej właściwości polietylenów poddanych starzeniu UV.



Rys. 11. Krzywa statycznego rozciągania polietyleny 3802 YCF, przed i po starzeniu za pomocą promieniowania UV

Fig. 11. Static tension curve of polyethylene 3802 YCF before and after aging by UV radiation

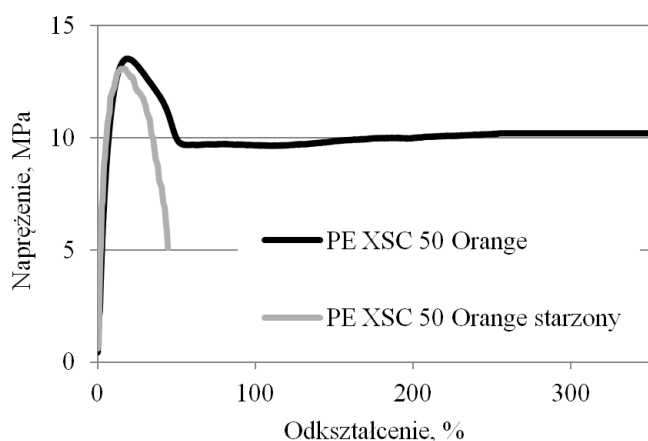
Tabela 2. Właściwości mechaniczne wyznaczone podczas statycznego rozciągania badanych polietylenów
Table 2. Mechanical properties determined from tensile tests of the investigated polyethylenes

Tworzywo polimerowe	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Naprężenie przy zerwaniu, MPa	Maksymalne wydłużenie, %
Polietylen 3802 YCF	17,8	12,55	370
Polietylen 3802 YCF starzony	11,73	2,5	54
Polietylen XSC 50 Orange	13,37	10,2	360
Polietylen XSC 50 Orange starzony	13,08	5,3	46

Tabela 2 zawiera wyniki badań cech wytrzymałościowych polietylenów, ocenianych w próbie statycznego rozciągania. Krzywe rozciągania przedstawiają rys. 11, 12. Po procesie starzenia za pomocą UV bardzo wyraźnie zmalało wydłużenie oraz maksymalne naprężenie. Prób-

temperatury topnienia, zmianę barwy i połysku badanych tworzyw, zmniejszenie twardości oraz wytrzymałości na rozciąganie.

LITERATURA



Rys. 12. Krzywa statycznego rozciągania polietylenu XSC 50 Orange, przed i po starzeniu za pomocą promieniowania UV
Fig. 12. Static tension curve of polyethylene XSC50 Orange before and after aging by UV radiation

ki polietylenów poddane działaniu promieni UV wykazują brak wyraźnej granicy plastyczności, charakterystyczny dla tworzyw kruchych, co potwierdzają wyniki oceny wpływu starzenia UV na dynamiczne właściwości mechaniczne próbek PE.

WNIOSKI

Badania właściwości polimerów poddanych procesowi przyspieszonego starzenia za pomocą promieni UV umożliwiają przewidywanie zmian zachodzących w wyrobach po okresie ich składowania, a także dobór odpowiednich materiałów do konkretnych zastosowań. W próbkach starzonych polietylenów stwierdzono pogorszenie dynamicznych właściwości termomechanicznych, spadek stopnia krystaliczności oraz rozszerzenie zakresu

- [1] Sikora R.: „Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje, właściwości i struktura”, Lublin 1991.
- [2] Pielichowski J., Puszyński A.: „Technologia tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 2003.
- [3] Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, WNT, Warszawa 1995.
- [4] Czaja K.: „Poliolefiny”, WNT, Warszawa 2005.
- [5] Rymarz G., Gibas E.: *Plast. News* **2010**, 12, 35.
- [6] Gnatowski A.: *Kompozyty* **2009**, nr 3, 238.
- [7] Gnatowski A., Kwiatkowski D., Nabałek J.: *Kompozyty* **2010**, nr 3, 240.
- [8] Blom H., Yeh R., Wojnarowski R., Ling M.: *Thermochim. Acta* **2006**, 442, 64.
- [9] Pusz A., Michalik K.: *Arch. Mater. Sci. Eng.* **2009**, 36, 89.
- [10] Szymiczek M., Wróbel G.: *J. Achiev. Mater. Manufact. Eng.* **2007**, 19, 287.
- [11] Gnatowski A.: *Polimery* **2011**, 56, 121.
- [12] Blom H., Yeh R., Wojnarowski R., Ling M.: *Thermochim. Acta* **2006**, 442, 64.
- [13] Maity M., Khatua B.B., Das C.K.: *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, 72, 499.
- [14] Gnatowski A., Koszkuł J.: *J. Mater. Proc. Techn.* **2006**, 175, 212.
- [15] Wetton R.E., De Blok R., Corish P.J.: *Polimery* **1990**, 35, 163.
- [16] Kalda G., Paterek R.: *Zeszyty naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska* **2011**, 58, 89.
- [17] Dane meteorologiczne z Europejskiego Centrum Prognoz Średnioterminowych (ECMWF) 2011, G. Czych ISET/IPP.
- [18] El-Nouby M., El Shazly M.: *Atmos. Environ.* **2007**, 41, 4856.
- [19] João F. i in.: *Appl. Energy* **2009**, 86, 299.
- [20] Samy A.: *Energy Convers. Manag.* **2008**, 49, 2384.
- [21] Gnatowski A.: *Kompozyty* **2012**, nr 2, 115.
- [22] Campoy I., Arribas J.M., Zaporta M.A.M., Marco C., Gómez M.A., Fatou J.G.: *Eur. Polym. J.* **1995**, 31, 475.
- [23] Pramoda K.P., Liu T.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2004**, 42, 1823.

Otrzymano 6 III 2013 r.