

MARIA UHNIAT, MARIAN ZEMLAK, JACEK JOHN, RYSZARD SZULC

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej Blachownia  
ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle

## Reometryczne badania procesu sieciowania polietylenu i kopolimerów etylenu wobec nadtlenczków

### Cz. I. OPRACOWANIE METODYKI BADAŃ

RHEOMETRICAL STUDIES ON THE PROCESS OF POLYETHYLENE AND ETHYLENE COPOLYMERS CROSS-LINKING IN THE PRESENCE OF PEROXIDES. Part I. ELABORATION OF THE METHODOLOGY OF INVESTIGATIONS

**Summary** — Possibility of applying of a rheometer “Wulkametr WG-03” (produced by “Metalchem”, Gliwice, Poland, Fig. 1), widely used for rubber curing course estimation, to checking of PE-LD crosslinking process was studied. Three various stabilized compositions of PE-LD and dicumyl peroxide (Table 1) were prepared and crosslinked in the vulcameter, at isothermal conditions at 170, 180 or 200°C. On the basis of curves of torque moment ( $M$ ) versus time ( $t$ ) dependences, the following characteristic parameters of crosslinking process (Fig. 2) have been determined: minimal and maximal  $M$  value, initiation time of crosslinking and time of maximal  $M$ . Very good repeatability of  $M = f(t)$  dependence at constant temperature (Fig. 3) has been found. Relative standard deviations of characteristic parameters of PE-LD crosslinking process are placed in the range from 2.5 to 7.1% of average values determined from 10 measures (Tables 2–4). The results obtained show that „Wulkametr WG-03” (after slight modification) and the method described can be used for polyethylene crosslinking process checking so wider than original purpose of the apparatus.

**Key words:** polyethylene, crosslinking, measure in a vulcameter.

Przemiana polietylenu o budowie liniowej w usieciowany wiąże się z zasadniczymi zmianami jego właściwości chemicznych i fizycznych. Dzięki temu usieciowany PE znalazł szerokie zastosowanie w różnych gałęziach gospodarki, np. do produkcji kabli, rur, uszczelek, części maszyn, a także wyrobów termokurczliwych, od których wymaga się zachowania dobrej charakterystyki fizycznej i mechanicznej w podwyższonej temperaturze, często przekraczającej temperaturę topnienia tradycyjnych termoplastycznych typów PE.

W wysokiej temperaturze, niezależnie od inicjowanej nadtlenczkami reakcji sieciowania, w PE mogą zachodzić spowodowane przez ten nadtlenczek procesy degradacji [1], które zmieniają zdolność polimeru do krystalizacji [2], wartości średnie i rozkład ciężaru cząsteczkowego oraz związałe z tymi cechami właściwości przetwórcze [3] i wytrzymałość mechaniczną [4]. Zakres takich zmian zależy od sposobu inicjowania sieciowania i stopnia usieciowania [5, 6].

Sieciowanie inicjowane nadtlenczkami jest powszechnie stosowane w przemyśle, ponieważ nie wymaga ono drogich i kłopotliwych w obsłudze źródeł promieniowania jak w przypadku sieciowania radiacyjnego, bądź też wstępnych, złożonych chemicznie procesów, co jest niezbędne w sieciowaniu poprzez szczepione grupy reaktywne [5, 6]. Zaletą sieciowania wobec nadtlenczków, w porównaniu z sieciowaniem radiacyjnym, jest także to, że proces zachodzi równomiernie w całej masie polimeru.

O przebiegu procesu sieciowania i właściwościach usieciowanego PE decydują przede wszystkim następujące czynniki: typ wyjściowego PE, rodzaj i ilość zastosowanego nadtlenczku oraz temperatura i czas sieciowania.

Najczęściej do produkcji usieciowanych wyrobów stosuje się kompozycje PE zawierające 1,5–2,5% mas. nadtlenczku organicznego o stosunkowo wysokiej temperaturze rozkładu, przystosowanego więc do procesów sieciowania w temp. 180–200°C [np. nadtlenczek diku-

mylu, nadtlenuk *t*-butylokumyłu, 2,5-dimetylo-2,5-di-*(t*-butylonadtlenuk)-heks-3-yn]. Nadtlenuk wprowadza się do uplastycznionego PE w temp. 125–130°C, w której, praktycznie biorąc, nie zachodzi jeszcze rozkład na wolne rodniki [7, 8]. W produkcji wyrobów z usieciowanego PE układ poddaje się najpierw procesowi formowania, który prowadzi się zwykle w podanym zakresie temperatury, a następnie sieciowaniu w temp. 180–200°C.

Szczegółowy zakres parametrów procesu sieciowania jest wyznaczany poprzez badania tego procesu w określonym układzie polimer/nadtlenek z uwzględnieniem możliwości technicznych urządzeń, w których proces ma być prowadzony (zakres i możliwość regulacji temperatury pracy, regulacja czasu procesu i ciśnienia). Badania takie wymagają też kontroli przebiegu procesu sieciowania w czasie i stopnia usieciowania końcowego wyrobu. Duża szybkość reakcji sieciowania i tworzenie się nierozpuszczalnego produktu utrudniają badania kinetyczne.

W niniejszej pracy do badań zmian zachodzących podczas procesu sieciowania tworzyw polietylenowych zastosowaliśmy metodę reometryczną [9–11]. Opis metody i niektóre wyniki badań podajemy w tej i dalszych publikacjach.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

— Polietylen malej gęstości (PE-LD) typu „FGNX-23D 022” [wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*) 2 g/10 min, gęstość 0,920 g/cm<sup>3</sup>, producent Zakłady Chemiczne Blachownia w Kędzierzynie-Koźlu].

— PE-LD typu „MGNX-18D 090” (*MFR* 7 g/10 min, gęstość 0,915 g/cm<sup>3</sup>, producent jw.).

— Przeciwuutleniacz — 2,2"-tio-dietylo-di-[propionian 3-(3,5-di-*t*-butylo-4-hydroksyfenylowy)], o nazwie handlowej „Irganox 1035” (producent Ciba-Geigy, Szwajcaria).

— Przeciwuutleniacz — distearynowy ester kwasu ββ'-tio-di-propionowego, o nazwie handlowej „Irganox PS-802” (producent jw.).

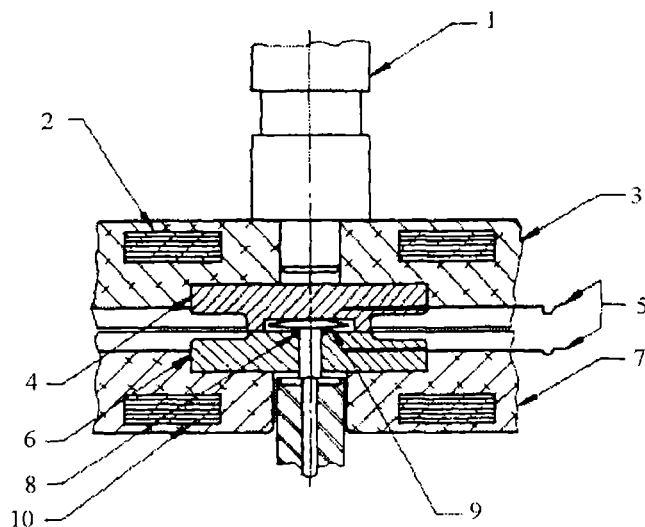
— Nadtlenuk dikumyłu, o nazwie handlowej „Di-Cup R” (producent Herkules, USA).

### Metodyka badań

#### Przyrząd pomiarowy

W badaniach reometrycznych posłużyliśmy się polskim reometrem oscylacyjnym (wulkametrem) produkcji Zakładów Automatyki Metalchem w Gliwicach, produkowanym seryjnie pod nazwą „Wulkametr WG-03”, z przeznaczeniem do kontroli procesów wulkanizacji mieszanek gumowych [12–15].

Podstawowym elementem „Wulkametru G-03” jest komora pomiarowa (rys. 1) złożona z dwu płyt — górnej i dolnej z wbudowanym układem grzeijnym. Górna płyt-



Rys. 1. Schemat wulkametru: 1 — cylindryczny tłok, 2 — układ grzeiny, 3 — górna płyta, 4 — górna wkładka tworząca komorę (matryca), 5 — czujnik pomiaru temperatury, 6 — dolna wkładka tworząca komorę, 7 — dolna płyta, 8 — uszczelka, 9 — dwustożkowy rotor, 10 — układ grzeiny  
Fig. 1. Scheme of vulcameter: 1 — cylindrical piston, 2 — heater, 3 — upper plate, 4 — upper die insert, 5 — temperature sensor, 6 — lower die insert, 7 — lower plate, 8 — seal, 9 — biconical disk, 10 — heater

ta wraz z matrycą jest podnoszona i opuszczana za pomocą układu pneumatycznego, sterowanego z pulpitu wulkametru, co umożliwi wprowadzanie do komory oraz wyjmowanie próbek przed i po pomiarze.

W komorze pomiarowej jest umieszczony rotor w kształcie dwustożkowego żłobkowanego dysku, który podczas pomiaru, otoczony badaną kompozycją oscyluje z niewielką amplitudą kątową. Oscylacja rotora wywołuje w badanym materiale naprężenia ścinające. Siła potrzebna do nadania rotorowi ruchu oscylującego jest miarą modułu sprężystości badanego materiału. Siła ta powoduje naprężenia w dźwigni pomiarowej i jest przetwarzana na sygnał elektryczny za pomocą mostka tensometrycznego zasilanego poprzez interfejs pomiarowy z wysoce stabilnego źródła napięcia. Sygnał elektryczny jest przesyłany do komputera poprzez interfejs, systemy wzmacniające i filtrujące oraz przetwornik analogowo- -cyfrowy.

Za pomocą wulkametru wyznaczano (w zakresie do 50 dNm) przebieg zmian momentu skręcającego (zatem także modułu sprężystości) w toku procesu sieciowania polietylenu.

Zastosowanie „Wulkametru G-03” do badań procesów sieciowania PE wobec nadtlenuków było możliwe dopiero po wprowadzeniu drobnej modyfikacji aparatu, polegającej na programowanym opóźnieniu startu elementu rotującego. Opóźnienie startu rotora wynika z potrzeby uplastycznienia próbki PE w komorze, albowiem polietylen jako tworzywo termoplastyczne znacz-

nie różni się od elastycznych mieszanek gumowych, do badań których zaprojektowano wulkamet.

#### Przygotowanie próbek i warunki prowadzenia pomiarów

Kompozycje PE-LD z nadtlakiem organicznym i stabilizatorami wytwarzano metodą homogenizacji na ogrzewanych i termostatowanych walcach, w temp. 125°C w ciągu 10 min. Gorącą kompozycję formowano w płyty grubości 5 mm metodą prasowania w temp. 125°C przez 2 min i chłodzono pod obciążeniem 5 MPa. Z płyt wycinano krążki średnicy 40 mm. Przyjęta grubość i średnica próbki zapewniały optymalne wypełnienie komory pomiarowej badaną kompozycją. Sprawdzeniem czy próbki po procesie walcowania i formowania w prasie nie uległy sieciowaniu było oznaczanie liczby żelowej. W tym celu rozdrobioną próbkę PE (2,0–3,0 g) umieszczano w woreczku z gazy filtracyjnej i poddawano działaniu wrzącego ksylenu w ciągu 5 h, a następnie suszono do stałej masy. Liczbę żelową (LŻ) w % określano ze wzoru:

$$L\dot{Z} = [100 - (w_1 - w_3)/w_2] \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:  $w_1$  — masa próbki i woreczka,  $w_2$  — wyjściowa masa próbki polimeru,  $w_3$  — masa próbki i woreczka po ekstrakcji i suszeniu.

Brak żelu w polimerze pozwalał sądzić, że przyjęty sposób przygotowania próbek zapobiegał przedwczesnemu sieciowaniu PE.

Pomiary przebiegu procesu sieciowania prowadzono w wytypowanych uprzednio stałych warunkach: czas pomiaru procesu sieciowania 15 min, kąt oscylacji 3°, częstotliwość oscylacji rotora  $1,8 \pm 0,2$  Hz, wstępny czas ogrzewania (od chwili zamknięcia próbki w komorze do włączenia się układu pomiarowego mierzącego naprężenie ścinające) 15 s, temperatura reakcji sieciowania — 170, 180 lub 200°C.

Badane próbki wkładano do komory pomiarowej, termostatowanej i ogrzewanej do założonej temperatury sieciowania. Po upływie wstępnego czasu ogrzewania włączał się układ pomiarowy i rozpoczynano rejestrację momentu skręcającego ( $M$ ) w funkcji czasu. Proces sieciowania prowadzono aż do uzyskania maksymalnych, niezmiennych w czasie wartości  $M$ .

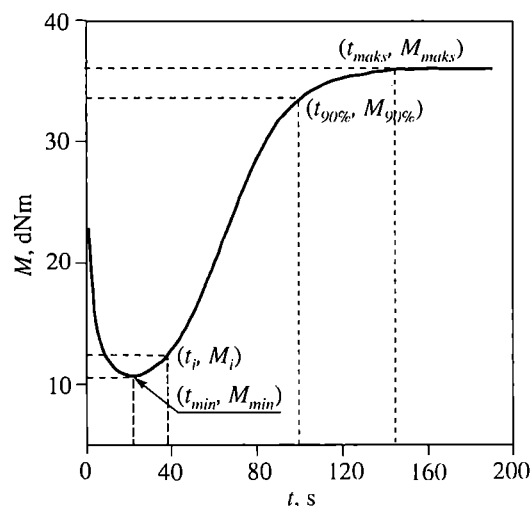
#### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

##### Wartości parametrów charakterystycznych określone na podstawie przebiegu zmian momentu skręcającego podczas sieciowania polietylenu

Wartości parametrów charakterystycznych procesu sieciowania oznaczano na podstawie przebiegu zmian  $M$  podczas sieciowania PE, opierając się na pracach Petera i Heidemanna [16], którzy w latach 1953–58 opracowali metodę oceny stopnia wulkanizacji gumy. Praca ta przyczyniła się do przyjęcia norm badania wulkanizacji [12–15] i innych właściwości reologicznych mieszanek

gumowych [17]. Obecnie metody reometryczne znajdują zastosowanie do badań właściwości żywic [18] i procesów sieciowania tworzyw termoplastycznych [19].

Rysunek 2 przedstawia typowy przebieg zmian  $M$  w funkcji czasu sieciowania próbki PE typu „FGNX-23D022” zawierającej 3,0% nadtlaku dikumylu. Pokazano też na nim sposób oznaczania wartości parametrów charakteryzujących proces sieciowania.



Rys. 2. Wykres zmian  $M$  w funkcji czasu ( $t$ ) kompozycji złożonej z 97% mas. PE typu „FGNX-23D022” + 3% mas. nadtlaku dikumylu określony w temp. 200°C, a także sposób wyznaczania charakterystycznych parametrów procesu sieciowania (znaczenie symboli patrz tekst)

Fig. 2.  $M$  versus time change for the composition made of 97 wt. % of PE (type FGNX-23D022) and 3 wt. % of dicumyl peroxide, determined at temp. 200°C, and the way of determining of crosslinking characteristic parameters (symbols meanings — see text)

Z przebiegu krzywej można określić czas, w którym rozpoczyna się sieciowanie, szybkość sieciowania, czas potrzebny do osiągnięcia optymalnego stopnia usieciowania i czas maksymalny, po którym proces sieciowania, praktycznie biorąc, już nie zachodzi. Określenie optymalnego stopnia usieciowania zaczerpnęliśmy z opisów wulkanizacji gumy [12–15], w których jako optymalny moment skręcający wulkanizatu przyjmowano 90% maksymalnej możliwej do osiągnięcia wartości  $M$ . W naszych opisach czas osiągnięcia optymalnej wartości  $M$  wiąże się w przybliżeniu z zakończeniem etapu quasi-stacjonarnego przebiegu procesu sieciowania.

Opierając się na tej metodzie i danych literaturowych [13, 16, 17], oznaczaliśmy następujące charakterystyczne parametry procesu sieciowania polietylenu:  $M_{min}$  — wartość momentu minimalnego,  $M_{maks}$  — wartość momentu maksymalnego i  $M_{90}$  — wartość momentu optymalnego (wszystkie te wartości w dNm), a także  $t_{min}$  — czas odpowiadający osiągnięciu momentu minimalnego

go,  $t_i$  — czas po którym wartość momentu skręcającego osiąga 10% wartości maksymalnej (nazywany czasem indukcji procesu),  $t_{90}$  — czas odpowiadający osiągnięciu optymalnego momentu, oraz  $t_{maks}$  — całkowity czas sieciowania (wszystkie czasy wyrażone w s).

W interpretacji przyjęliśmy, że przedział od początku pomiaru do czasu  $t_i$  obejmuje w przybliżeniu termiczne uplastycznienie tworzywa i inicjowanie reakcji sieciowania, przedział od  $t_i$  do  $t_{90}$  to czas *quasi*-stacjonarnego przebiegu procesu sieciowania, a czas od  $t_{90}$  do  $t_{maks}$  obejmuje proces zakończenia sieciowania.

### Powtarzalność metody

W celu zbadania powtarzalności przebiegu procesu i precyzji metody wykonano po dziesięć pomiarów wybranych parametrów charakterystycznych, odpowiadających trzem homogenicznym kompozycjom PE z nadtlakiem o składach podanych w tabeli 1.

Tabela 1. Składy badanych kompozycji

Table 1. Compositions of the blends investigated

Nr kompozycji	Składniki	Skład, % mas.
I	„PE-FGNX 23D022”	97,5
	„Irganox 1035”	0,2
	„Irganox PS-802”	0,3
	„Di-Cup R”	2,0
II	„PE-FGNX 23D022”	99,0
	„Irganox 1035”	0,2
	„Irganox PS-802”	0,3
	„Di-Cup R”	0,5
III	„PE-MGNX18D090”	97,5
	„Irganox 1035”	0,2
	„Irganox PS-802”	0,3
	„Di-Cup R”	2,0

Tabela 2. Wyniki badań powtarzalności wartości charakterystycznych parametrów procesu sieciowania kompozycji III w temp. 170°C

Table 2. Results of repeatability of characteristic values while crosslinking blend No III at temp. 170°C

Lp.	$M_{min}$ dNm	$M_{maks}$ dNm	$t_i$ s	$t_{maks}$ s
1	12,2	32,7	109	563
2	12,1	34,4	104	536
3	12,0	30,9	104	582
4	11,9	34,9	102	563
5	11,4	35,2	106	590
6	11,5	34,8	108	589
7	12,4	34,6	103	594
8	12,9	34,8	111	573
9	12,2	35,7	104	590
10	12,0	33,5	106	575
Wartość średnia	12,1	34,2	105,7	575,5
Odchylenie standardowe (SD)	0,4	1,4	2,9	17,8
Względne odchylenie standardowe (RSD), %	3,5	4,4	2,7	3,1

Wyniki badań charakterystycznych parametrów procesów sieciowania i ich powtarzalności zawierają tabele 2—4.

Tabela 3. Wyniki badań powtarzalności wartości charakterystycznych parametrów procesu sieciowania kompozycji I w temp. 180°C

Table 3. Results of repeatability of characteristic values while crosslinking blend No I at temp. 180°C

Lp.	$M_{min}$ dNm	$M_{maks}$ dNm	$t_i$ s	$t_{maks}$ s
1	5,7	26,2	90	285
2	6,2	26,4	104	280
3	5,8	25,6	90	283
4	5,5	25,8	92	265
5	5,2	26,8	90	283
6	5,4	27,2	98	299
7	5,3	27,7	87	273
8	5,3	25,9	87	263
9	5,4	26,9	80	250
10	5,3	26,3	90	268
Wartość średnia	5,5	26,5	90,8	247,9
Odchylenie standardowe (SD)	0,3	0,7	6,5	13,9
Względne odchylenie standardowe (RSD), %	5,6	2,5	7,1	5,1

Tabela 4. Wyniki badań powtarzalności wartości charakterystycznych parametrów procesu sieciowania kompozycji II w temp. 200°C

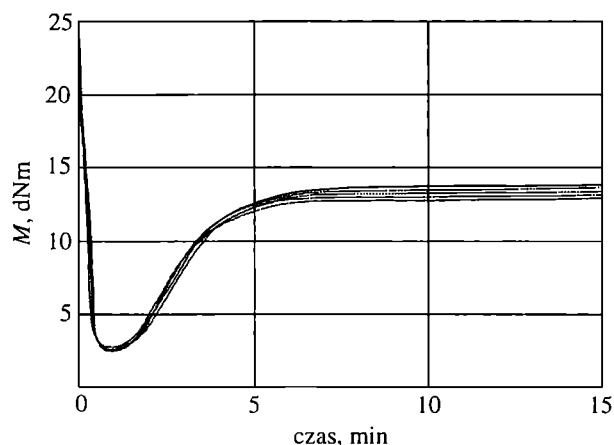
Table 4. Results of repeatability of characteristic values while crosslinking blend No II at temp. 200°C

Lp.	$M_{min}$ dNm	$M_{maks}$ dNm	$t_i$ s	$t_{maks}$ s
1	4,0	12,0	70	123
2	4,2	12,1	66	122
3	3,9	12,6	63	119
4	4,3	13,7	59	119
5	4,2	12,0	65	116
6	4,1	12,9	63	118
7	4,3	11,9	67	119
8	4,4	12,2	66	114
9	4,6	11,9	72	123
10	4,2	12,4	64	120
Wartość średnia	4,2	12,4	65,5	119,3
Odchylenie standardowe (SD)	0,2	0,6	3,7	2,9
Względne odchylenie standardowe (RSD), %	4,7	4,6	5,6	2,4

Aby graficznie zobrazować stopień powtarzalności przebiegu zmian  $M$  w funkcji czasu sieciowania, na rys. 3 przedstawiono przykłady kilku kolejnych serii wyników badania procesu sieciowania kompozycji I w temp. 180°C.

### PODSUMOWANIE

Uzyskane wyniki potwierdzają możliwość zastosowania metody reometrycznej opartej na pomiarze zmian



Rys. 3. Graficzne przedstawienie powtarzalności przebiegu zmian  $M$  w funkcji czasu w procesie sieciowania kompozycji I w temp.  $180^{\circ}\text{C}$  dotyczące pięciu kolejnych pomiarów  
 Fig. 3. Graphical representation of repeatability of the course of  $M$  versus time changes while crosslinking of the blend No I at temp.  $180^{\circ}\text{C}$ , concerning 5 succeeding measurements

w funkcji czasu momentu skręcającego do kontroli przebiegu inicjowanego nadtlenkami organicznymi procesu sieciowania polietylenu.

Powtarzalność przebiegu krzywych reometrycznych i wartości wybranych parametrów charakteryzujących proces sieciowania oraz precyzja metody (wyznaczona na podstawie wartości względnego odchylenia standardowego tych parametrów z dziesięciu pomiarów, mieszczącego się tu w przedziale 2,5—7,1%) są zadowalające.

Opisana metoda może służyć do porównania i oceny zdolności do sieciowania handlowych odmian polietylenu zawierających różne rodzaje nadtlenuków (tzw. odmian sieciujących) oraz do analizy wpływu temperatury i czasu na przebieg tego procesu. Pozwala ona na wyznaczenie w prostym i krótkim pomiarze czasu trwania

procesu sieciowania w szerokim pożądanym ze względów praktycznych zakresie temperatury.

#### LITERATURA

1. Wojtala A.: *Polimery* 2002, 47, 694.
2. Narkis M., Raiter I., Shkolnik S., Siegmanna A.: *J. Macromol. Sci., Phys.* 1987, B26, 37.
3. Kim K., Kim B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 48, 981.
4. Andreopoulos A., Kampouris E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1986, 31, 1061.
5. Konoval I., Konovalenko N., Ivanchev S.: *Usp. Khimii* 1988, 57, 134.
6. Lazar M., Rado R., Rychly J.: *Adv. Polymer Sci.* 1990, 95, 149.
7. „Organic peroxides”, materiały prospektowe firmy Peroxid-Chemie GmbH — Interlox, 1991.
8. „Organic peroxides”, materiały prospektowe firmy Elf Atochem ATO, 1996.
9. Sikora R.: „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 1987.
10. Vogel J., Heinze C.: *Angew. Makromol. Chem.* 1993, 207, 157.
11. Sin M. M., Lacok J.: *Acta Polym.* 1989, 40, nr 2, 136.
12. DIN 53 529 cz. 1, 2, 3, 03-1983.
13. ISO 3417: 1991-07-15.
14. PN-85/C-04271.
15. PN-ISO 3417.
16. Peter J., Heidemann W.: *Kautsch. Gummi* 1957, 10, 168.
17. Jaroszyński D., Gaczyński R., Felczak B.: „Metody badań własności fizycznych gumy”, WNT, Warszawa 1978.
18. Dobkowski Z., Zielonka M.: *Polimery* 1996, 41, 62.
19. Manley T. R., Qayyum M. M.: *Polymer* 1973, 14, nr 4, 156.

Otrzymano 9 XII 2002 r.