

Mateusz CHYRA

Politechnika Częstochowska, Zakład Przetwórstwa Polimerów

Al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa

Tel./fax. (+48) (34) 325 06 59, e-mail: chyra@ipp.pcz. pl

Badania właściwości rur po procesie starzenia elektrochemicznego

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu starzenia elektrochemicznego na zmianę właściwości rur wykonanych z polietylenu. Próbki do badań wycięto z rur wykonanych metodą wytłaczania, a następnie poddano procesowi starzenia elektrochemicznego. Proces przyspieszonego starzenia wykonano w roztworze wodnym NaCl, w którym umieszczono próbki przeznaczone do badań. Badania wykonano na próbkach zarówno przed, jak i po procesie starzenia elektrochemicznego. Przeprowadzono badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej, twardości metodą wciskania kulki oraz metodą Shore'a. Zbadano barwę i połysk próbek oraz przeprowadzono pomiary wytrzymałości na rozciąganie badanych polimerów. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono zmiany właściwości badanych materiałów polimerowych po procesie starzenia.

Słowa kluczowe: wytłaczanie, polietylen, właściwości termiczne, właściwości mechaniczne, barwa, połysk, starzenie elektrochemiczne.

INVESTIGATIONS OF PROPERTIES OF PIPES AFTER ELECTROCHEMICAL AGEING PROCESS

Summary: This article presents the results of investigations of pipes made from three different commercial varieties of polyethylene. The test specimens were cut from pipes made by extrusion, and then have been subjected to electrochemical ageing. Accelerate of the ageing process was made in a special chamber, in an aqueous solution of NaCl. The tests were performed on samples before and after electrochemical ageing. The results of differential scanning calorimetry, ball indentation and Shore hardness tensile strength, color and gloss of the samples were presented. On the basis of performed tests, it was found, that as a result of the electrochemical ageing occurred irreversible changes in the properties of analyzed materials.

Key words: extrusion, polyethylene, thermal properties, mechanical properties, color, gloss, electrochemical ageing

1. Wprowadzenie

Tworzywa poliolefinowe, do grupy których należy m.in. polietylen znajdują obecnie zastosowanie w wielu różnych gałęziach przemysłu. Z polietylenu wykonywane są m.in. opakowania, folie, rury [1-3]. Rury wytwarzane z polietylenu mają wiele zalet w porównaniu do rur wytwarzanych metodami tradycyjnymi. Charakteryzują się m.in.: niewielką masą, elastycznością oraz gładkością powierzchni, co

powoduje zmniejszenie ryzyka przylegania do ich powierzchni zanieczyszczeń mogących występować w transportowanym medium, co z kolei zmniejsza ryzyko powstawania zatorów [4, 5]. Warunki składowania, eksploatacji oraz środowisko pracy rur mogą przyczynić się do degradacji tworzywa, z którego są wykonane. Następstwem tego zjawiska jest pogorszenie właściwości zarówno wytrzymałościowych jak i estetycznych. Czynnikiem powodującymi degradację mogą być np. promienio-

wanie UV, wysoka temperatura, obciążenia mechaniczne oraz czynniki chemiczne [6-8].

Celem przeprowadzonych badań było zbadanie wpływu starzenia elektrochemicznego na właściwości rur stosowanych do transportu gazu oraz wody. W pracy przedstawiono wyniki badań próbek przed i po starzeniu. Wykonano badania DSC, badania twardości, barwy, połysku oraz wytrzymałości na rozciąganie.

2. Materiał i metodyka badań

Badania wykonano na próbkach wyciętych z rur wykonanych z różnych gatunków handlowych polietylenu: PE LF 38 YS CF, PE X Scene XRC 20 Orange oraz PE XSC 50 Blue, produkcji Total Petrochemicals. Rury wytworzono przy następujących parametrach wytłaczania:

- prędkość obrotowa ślimaka: 69,2 [1/min],
- prędkość odciagu: 1,208 [m/min],
- masowe natężenie przepływu: 76,1 [kg/h],
- 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].

Proces starzenia elektrochemicznego próbek prowadzono w naczyniu szklanym w roztworze wodnym NaCl o stężeniu 35 promili, w którym umieszczono próbki wycięte z rur. Do badań zastosowano elektrody grafitowe. Warunki procesu elektrolizy: prąd stały o natężeniu 0,3 A, czas 700 h, temperatura 20°C.

Badania właściwości termicznych wykonano na urządzeniu DSC Phox 204 PC firmy NETZSCH. Pomiar przeprowadzono z prędkością ogrzewania próbki 10 °C/min, w zakresie temperatury od 50 do 190 °C. Do wyznaczenia stopnia krystaliczności (udział masowy lub objętościowy fazy krystalicznej w próbce [10]) wykorzystano oprogramowanie urządzenia Netzsch Proteus. Program ten umożliwia badanie przebiegu topnienia próbki w określonym przedziale temperaturowym oraz wyznaczenie pola powierzchni pomiędzy krzywą termograficzną, a linią podstawy w zakresie występowania refleksu endotermicznego. Przed badaniem DSC próbki zważono na wadze fir-

my SARTORIUS o dokładności 0,01 mg, z funkcją wewnętrzną kalibracji i możliwością zamknięcia przestrzeni pomiarowej. Masa próbek mieściła w przedziale od 7 do 10 mg.

Twardość próbek zbadano metodą wciskania kulki oraz metodą Shore'a.

Badania barwy wykonano na spektrofotometrze firmy X-Rite stosując model CIELAB. Zarejestrowano współrzędne chromatyczności a , b oraz L opisujące barwę. Wartość współrzędnej a określa barwę od zielonej do czerwonej, współrzędnej b od niebieskiej do żółtej, natomiast wartość parametru L (luminancja) wyraża zmianę barwy od białej ($L=100$) do czarnej ($L=0$) [9].

Badania połysku przeprowadzono na urządzeniu firmy ELCOMETER, przy kącie odbicia światła równym 20°.

Badania wytrzymałości na rozciąganie wykonano na maszynie wytrzymałościowej Inspekt Desk 20 firmy Hegewald&Peschke. Zbadane zostały takie parametry jak: wytrzymałość na rozciąganie, naprężenie przy zerwaniu oraz wydłużenie przy zerwaniu.

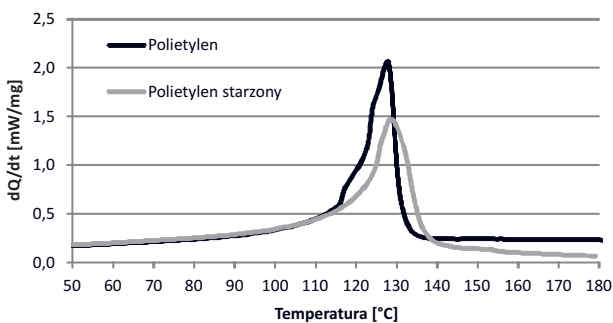
3. Wyniki badań i ich omówienie

Na podstawie analizy termogramów DSC (rys. 1-3), oraz wyników badań zawartych w tabeli 1 stwierdzono, iż starzenie elektrochemiczne ma wpływ na właściwości termiczne i stopień krystaliczności badanych próbek. Po procesie starzenia zarejestrowano zmniejszenie wartości stopnia krystaliczności badanych odmian polietylenu. Największe zmiany zarejestrowano dla PE XSC 50 Blue, natomiast w przypadku PE X Scene XRC 20 Orange spadek stopnia krystaliczności jest najmniejszy. Zakres temperatury topnienia dla próbek wykonanych z PE LF 38 YS CF po procesie starzenia uległ przesunięciu w stronę wyższych temperatur, natomiast dla PE X Scene XRC 20 Orange oraz PE XSC 50 Blue w stronę niższych temperatur. Wartość temperatury, w której topnienie fazy krystalicznej przebiega najszybciej uległa zwiększeniu w przypadku starzonego polietylenu PE LF 38 YS CF oraz PE XSC 50 Blue. Dla

Tab 1. Wyniki badań metodą DSC.**Tab. 1. The results of DSC investigations.**

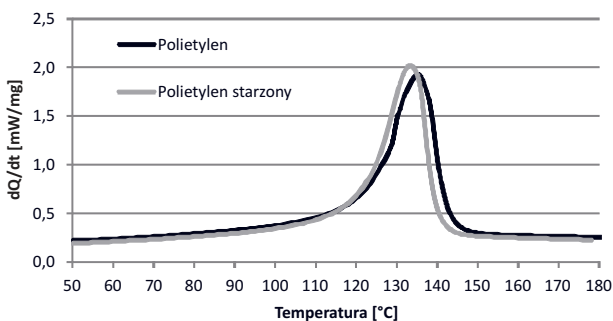
Tworzywo	Stopień krystaliczności [%]	Zakres temp. topnienia [°C]	Temp. topnienia maks. refleksu [°C]
Polietylen PE LF 38 YS CF	37,9	120,2 – 130,7	127,9
Polietylen PE LF 38 YS CF starzony	35,7	123 – 135,8	128,7
Polietylen PE X Scene XRC 20 Orange	47,4	126,5 – 141,8	135,5
Polietylen PE X Scene XRC 20 Orange starzony	46,8	123,2 – 140,1	134,2
Polietylen PE XSC 50 Blue	39,8	125,6 – 139,7	135
Polietylen XSC 50 Blue starzony	33,6	124,6 – 141	135,9

polietylenu PE X Scene XRC 20 Orange wartość temperatury po procesie starzenia uległa nieznacznemu przesunięciu w stronę niższych temperatur.



Rys. 1. Termogramy polietylenu PE LF 38 YS CF przed i po starzeniu.

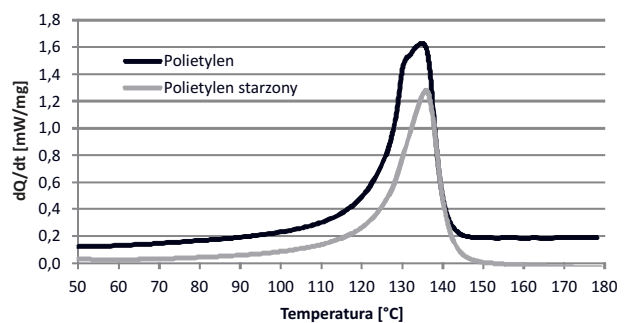
Fig. 1. Thermograms DSC of polyethylene PE LF 38 YS CF before and after ageing.



Rys. 2. Termogramy polietylenu PE X Scene XRC 20 Orange przed i po starzeniu.

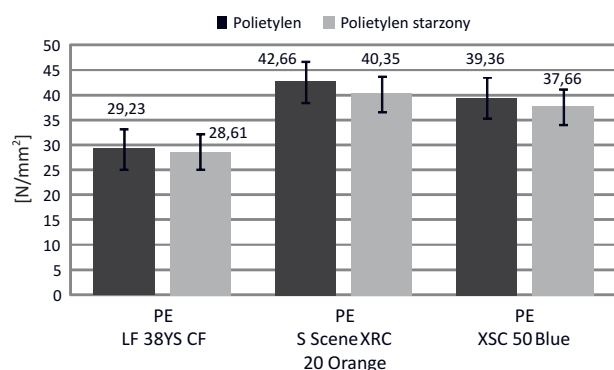
Fig. 2. Thermograms DSC of polyethylene PE X Scene XRC 20 Orange before and after ageing.

Na rys. 4 i 5 przedstawiono wyniki badań twardości przeprowadzonych metodą wciskania kulki oraz metodą Shore'a. W przypadku próbek po procesie starzenia elektrochemicznego



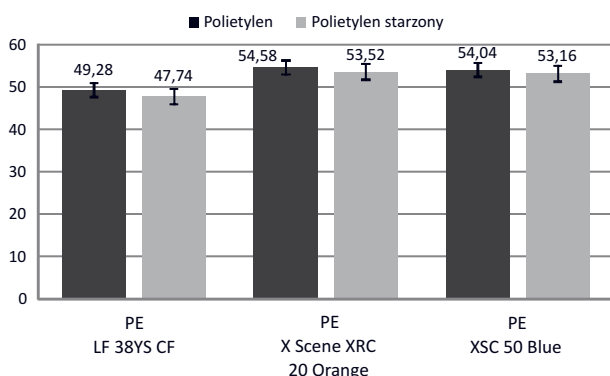
Rys. 3. Termogramy polietylenu PE XSC 50 Blue przed i po starzeniu.

Fig. 3. Thermograms DSC of polyethylene PEXSC 50 Blue before and after ageing.



Rys. 4. Wyniki badań twardości metodą wciskania kulki przed i po starzeniu.

Fig. 4. Hardness determined method of pressing ball before and after ageing.

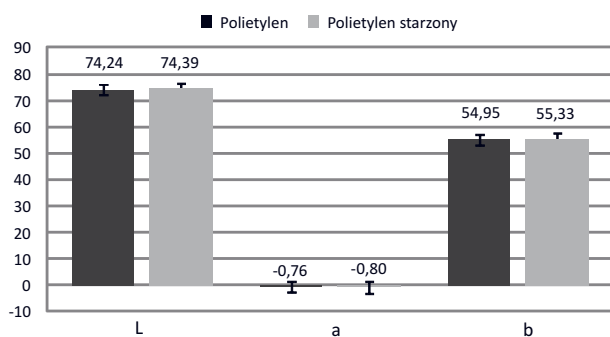


Rys. 5. Wyniki badań twardości metodą Shore'a przed i po starzeniu.

Fig. 5. Hardness determined method of Shore's before and after ageing.

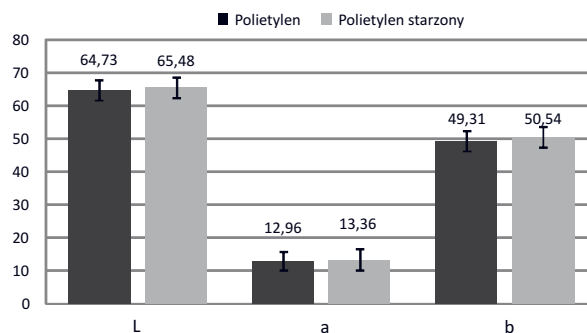
nego odnotowano spadek twardości, co spowodowane może być zmniejszeniem wartości stopnia krystaliczności starzonych próbek.

Wyniki pomiaru barwy przedstawiono na rys. 6-8 oraz w tabeli 2. Z analizy otrzymanych wyników wywnioskować można, że starzenie elektrochemiczne wywarło niewielki wpływ na współrzędne barwy. W przypadku polietylenu PE LF 38 YS CF nieznacznemu zwiększeniu uległy współrzędne *a*, *b* oraz *L*. Zwiększyła się jasność, odcień barwy zmienił się na bardziej zielony i żółty. Dla polietylen PE X Scene XRC 20 Orange po starzeniu zanotowano większą jasność, barwa zmieniła się nieznacznie na bardziej czerwoną i żółtą. Natomiast w przypadku polietylenu XSC 50 Blue zmniejsze-



Rys. 6. Wyniki badań barwy polietylenu PE LF 38 YS CF przed i po starzeniu.

Fig. 6. The results of color investigations of polyethylene PE LF 38 YS CF before and after ageing.



Rys. 7. Wyniki badań barwy polietylenu PE X Scene XRC 20 Orange przed i po starzeniu.

Fig. 7. The results of color investigations of polyethylene PE X Scene XRC 20 Orange before and after ageing.

niu uległa jasność, a odcień barwy zmienił się na bardziej zielony i żółty.

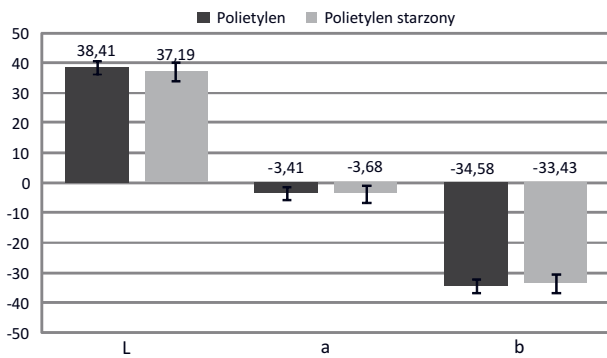
Tab 2. Wyniki pomiaru barwy tworzyw przed i po starzeniu.

Tab. 2. The results of color investigations of materials before and after ageing.

Tworzywo	L	a	b
Polietylen PE LF 38 YS CF	74,24	-0,76	54,95
Polietylen PE LF 38 YS CF starzony	74,39	-0,8	55,33
Polietylen PE X Scene XRC 20 Orange	64,73	12,95	49,13
Polietylen PE X Scene XRC 20 Orange starzony	65,48	13,36	50,54
Polietylen XSC 50 Blue	38,41	-3,41	-34,58
Polietylen XSC 50 Blue starzony	37,19	-3,68	-36,43

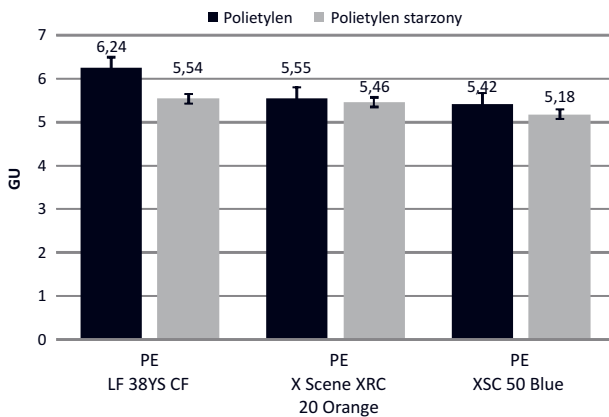
Wyniki badań połysku przy kącie padania światła równym 20° przedstawiono na rys. 9. Z przeprowadzonych badań wynika, że starzenie elektrochemiczne spowodowało niewielką zmianę połysku badanych odmian polietylenu. W przypadku polietylenu PE LF 38 YS CF, PE X Scene XRC 20 Orange oraz XSC 50 Blue wartość połysku w niewielkim stopniu uległa spadkowi.

Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie przedstawione zostały w tabeli 3 oraz na rys. 10-12. Stwierdzono, że starzenie elektrochemiczne nie spowodowało istotnych zmian we właściwościach wytrzymałościowych ba-



Rys. 8. Wyniki badań barwy polietylenu XSC 50 Blue przed i po starzeniu.

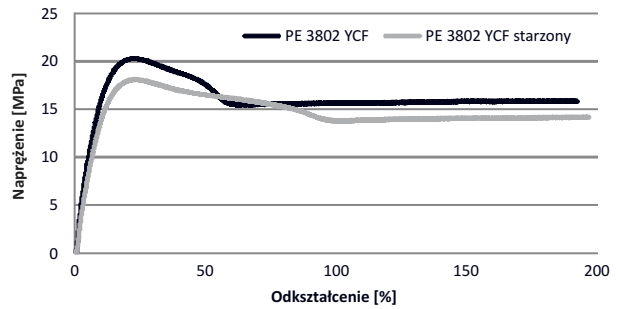
Fig. 8. The results of color investigations of polyethylene XSC 50 Blue before and after ageing.



Rys. 9. Wyniki badań połysku przed i po starzeniu.

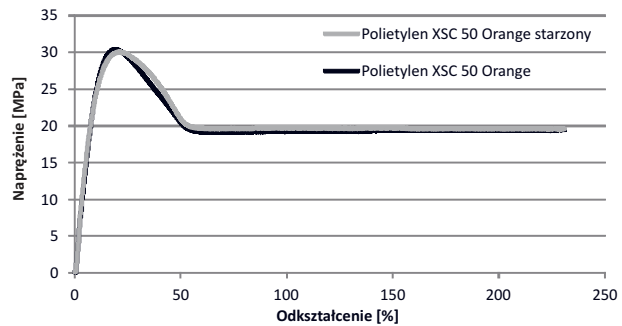
Fig. 9. The results gloss investigations before and after ageing.

danych odmian polietylenu. W przypadku polietylenu PE LF 38 YS CF, PE X Scene XRC 20



Rys. 10. Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie polietylenu PE LF 38 YS CF przed i po starzeniu.

Fig. 10. The results of tensile strength of polyethylene PE LF 38 YS CF before and after ageing.



Rys. 11. Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie polietylenu PE X Scene XRC 20 Orange przed i po starzeniu.

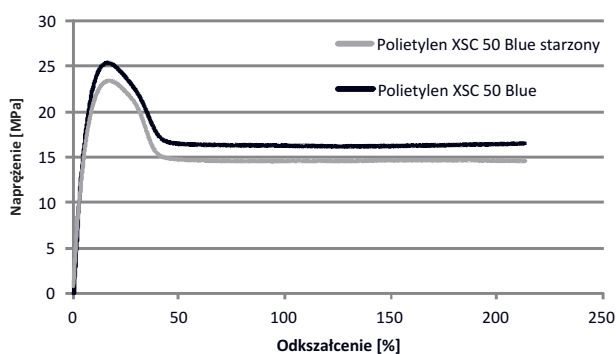
Fig. 11. The results of tensile strength of polyethylene PE X Scene XRC 20 Orange before and after ageing.

Orange oraz XSC 50 Blue zarejestrowano zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie. We wszystkich badanych próbkach, po procesie starzenia odnotowano niewielkie zmniejszenie

Tab 3. Wyniki pomiaru wytrzymałości na rozciąganie tworzyw przed i po starzeniu.

Tab. 3. The results of tensile strength investigations of materials before and after ageing.

Tworzywo	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Napężenie przy zerwaniu [N]
Polietylen PE LF 38 YS CF	20,3	426	15,8
Polietylen PE LF 38 YS CF starzony	18,1	380	14,5
Polietylen PE X Scene XRC 20 Orange	30,4	632	19,44
Polietylen PE X Scene XRC 20 Orange starzony	30,1	631	19,63
Polietylen PE XSC 50 Blue	25,3	457	16,44
Polietylen PE XSC 50 Blue starzony	23,3	421	14,91



Rys. 12. Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie polietylenu XSC 50 Blue przed i po starzeniu.

Fig. 12. The results of tensile strength of polyethylene XSC 50 Blue before and after ageing.

szczenie wartości wydłużenia w porównaniu do próbek przed starzeniem. W przypadku polietylenu PE LF 38 YS CF oraz XSC 50 Blue po starzeniu wartość naprężenia przy zerwaniu uległa zmniejszeniu, natomiast dla polietylenu PE X Scene XRC 20 Orange wielkość ta nieznacznie wzrosła po procesie starzenia.

4. Wnioski

Analizując wyniki badań stwierdzono, że starzenie elektrochemiczne spowodowało zmiany we właściwościach badanych odmian handlowych polietylenu. Badania wykonane metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej wykazały niewielkie zmniejszenie stopnia krystaliczności badanych tworzyw oraz zmiany zakresu temperatury topnienia fazy krystalicznej. Twardość metodą wciskania kulki i Shore'a badanych polimerów uległa zmniejszeniu. Zauważono niewielką zmianę barwy oraz połysku w badanych odmianach polietylenu. Również w niewielkim stopniu zmianie uległy właściwości wytrzymałościowe analizowanych próbek. Niewielkie zmiany właściwości badanych próbek po procesie starzenia

elektrochemicznego potwierdzają możliwość eksploatacji badanych rur w zastosowaniach, w których występują czynniki intensywnie wpływające na proces starzenia.

Literatura:

1. Czaja K.: *Poliolefiny*, WNT, Warszawa 2005.
2. Romanowski M., Bełzowski J., Kramarczyk B., Bulska A.: *Tworzywa poliolefinowe w zastosowaniach specjalnych*, Chemik, 2010, nr 1, s. 7-13.
3. Sterzyński T., Kubczak M.: *Highly filled polyethylene/barium methaphosphate composites for lead acid bipolar battery application*, Polimery 2006, s. 150-153.
4. Piekarska E.: *Rury z polietylenu – niezawodność funkcjonowania w wodociągach, sieciach paliw gazowych i kanalizacji.*, Przetwórstwo Tworzyw, 2008, 2, s. 39-44
5. Małecka I., Wira J., Małecki Z. J.: *Podatność wybranych rur polimerowych sieci i instalacji wodociągowych na obrosty mikrobiologiczne cz. I*, Zeszyty Naukowe – inżynieria lądowa i wodna w kształtowaniu środowiska, nr 8-9, s. 56
6. Gnatowski A., Chyra M., Baranowski W.: *Analiza zmian właściwości termicznych i struktury rur z polietylenu po procesie starzenia*, Przetwórstwo Tworzyw, 2013, nr 2, s. 97-102.
7. Michalska-Požoga I.: *Proces starzenia a właściwości przetwórcze PE-LD po wielokrotnym wytłaczaniu*, Przetwórstwo Tworzyw, 2012, nr 5, s. 541-545.
8. Rymarz G., Gibas E.: *Aby wydłużyć czas życia wyrobów z tworzyw sztucznych*, Plast News, 2010, nr 12, s. 35-38.
9. Gnatowski A.: *Influence of injection moulding condition and annealing on thermal properties, structure, colour and gloss of composite polyamide 6 with glass beads*, Kompozyty, 2012, nr 2, s. 115-120.
10. Caban R., Nitkiewicz Z., Kwiatkowski D.: *Właściwości termiczne kompozytów na osnowie polipropylenu z włóknem szklanym*, Kompozyty, 2007, nr 3, s. 145-148.