

## **INFLUENCE OF THE PEST CONTROL PRODUCTS ON THE MECHANICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF THE PEHD AND PELD**

*Summary*

*The paper presents changes in mechanical and structural properties of the PEHD and PELD occurring as result of the pest control products application in the agriculture.*

## **WPLYW ŚRODKÓW CHEMICZNYCH STOSOWANYCH W ROLNICTWIE NA ZMIANY WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH I STRUKTURALNYCH PEHD I PELD**

*Streszczenie*

*W artykule przedstawiono zmiany właściwości mechanicznych i strukturalnych PEHD i PELD, zachodzące pod wpływem nasycania środkami chemicznymi stosowanymi w rolnictwie.*

### **1. Wprowadzenie**

Niektóre grupy maszyn i urządzeń rolniczych, w trakcie eksploatacji, narażone są na działanie agresywnych mediów chemicznych. Do takich maszyn należą: opryskiwacze roślin, rozsiewacze nawozów mineralnych, rozrzutniki obornika, zaprawiarki do nasion zbóż, siewniki zbożowe wysiewające ziarna zbóż z jednoczesnym ich zaprawianiem. Obecnie w rolnictwie i sadownictwie stosuje się kilkadziesiąt różnych substancji chemicznych w postaci wodnych roztworów, zawiesin lub mieszanin (środki ochrony roślin, środki do zaprawiania, środki dezynfekcyjne itp.). Niektóre z nich zawierają rozpuszczalniki organiczne, takie jak benzen, toluen, ksylen i inne.

Na chemoodporność polimerów wpływają czynniki chemiczne oraz czynniki fizyczne, takie jak: temperatura, zmienność warunków użytkowania, ruch cieczy, stężenie roztworu oraz współdziałanie rozpuszczalników organicznych z substancjami chemicznie czynnymi. Niezależnie od wpływu różnych mediów chemicznych i powyższych czynników fizycznych, istotne - z punktu widzenia właściwości fizykochemicznych materiału - są także narażenia elementów wykonanych z tworzyw sztucznych i ich kompozytów na działanie promieniowania UV, wilgoci, zmiennych obciążeń mechanicznych, zjawisk kawitacji (zbiorniki z cieczą) oraz destrukcji strukturalnej związanej z wewnętrznymi procesami starzeniowymi. Media chemiczne, na których działają krótkotrwałe polimery termoplastyczne i ich kompozyty są odporne, mogą negatywnie wpływać na ich strukturę i właściwości mechaniczne, jeśli działają synergicznie nawet w małym stężeniu przez długi okres czasu.

Ocena zmian właściwości mechanicznych tworzyw sztucznych w trakcie nasycania substancjami chemicznymi jest bardzo ważna w aspekcie ich racjonalnego stosowania w budowie maszyn. Konstruktor, przewidując okres eksploatacji, warunki pracy i uwzględniając wpływ substancji chemicznych na dane tworzywo sztuczne, ma możliwość dokładniejszego i zoptymalizowanego doboru tego materiału na projektowany element w maszynie.

### **2. Przedmiot i metodyka badań**

Przedmiotem badań były próbki wykonane z polietylenu dużej gęstości (PEHD) oraz polietylenu małej gęstości (PELD).

Do badań wytrzymałościowych, udarność i twardość przeznaczono próbki wykonane metodą wtrysku, w oparciu o PN-80/C-89013 [1] pt. „Kryteria wykonania kształtek do badań tworzyw termoplastycznych metodą wtrysku”. Próbkę wykonano na wtryskarce ślimakowej firmy KuASY 260/100, produkcji niemieckiej [1].

W oparciu o dane tabelaryczne, katalogowe i wywiad terenowy przygotowano maksymalne stężenia roztworów wodnych środków chemicznych, które są używane powszechnie przez rolników, sadowników i ogrodników. Roztwory przygotowano na bazie:

- środków ochrony roślin [roundapu (0,6l na 30l H<sub>2</sub>O), owadofosu (0,2l na 30l H<sub>2</sub>O), miedzianu 50WP (600g na 30l H<sub>2</sub>O)],
- zapraw nasiennych [funabenu T (75g na 25l H<sub>2</sub>O), di-thanu+kaptanu zawiesinowego 50WP (10g na 30l H<sub>2</sub>O)],
- nawozów [canwilu (1kg na 20l H<sub>2</sub>O), siarczanu amonu (1kg na 20l H<sub>2</sub>O), azofoski (1kg na 20l H<sub>2</sub>O) i florovitu (0,2l na 30l H<sub>2</sub>O)].

W celu lepszego zwilżenia powierzchni próbek, podczas sporządzania roztworów dodano w ilości 5 ml jeden ze środków powierzchniowo-czynnych: rokanol pod nazwą sufarakanol (SPC). Rokanole to niejonowe środki powierzchniowo czynne na bazie alkoholi tłuszczowych. Badania nasycania substancjami chemicznymi przeprowadzono na wytypowanych próbkach w warunkach zgodnych z wymaganiami zawartymi w normach: PN-EN ISO 175, PN-EN ISO 11403-3 i PN-EN ISO 291 [2].

Oznaczone próbki z tworzyw sztucznych zanurzone w pojemnikach szklanych (rys.1), zalano uprzednio przygotowanymi roztworami i ustawiono w komorze klimatyzacyjnej firmy FEUTRON prod. niemieckiej. Próbkę wygrzewano w temperaturze 55°C±5°C w ciągu 330 h, w roztworach nasyconych oraz w temperaturze 23°C w ciągu 700 h (rys. 2).

Na rys. 1 przedstawiono próbki tworzyw sztucznych zanurzonych w badanych roztworach wodnych środków ochrony roślin, zapraw i nawozów.



Rys. 1. Przygotowane roztwory wodne chemikaliów wraz z zanurzonymi w nich badanymi próbkami polimerów  
Fig. 1. Immersion of the samples in the aqueous solutions of the chemicals



Rys. 2. Ekspozycja próbek z tworzyw sztucznych zanurzonych w roztworach chemicznych, umieszczonych wewnątrz komory klimatyzacyjnej  
Fig. 2. Immersion of the samples in the chemical solutions put in the air-conditioned chamber

Była to symulacja zanurzania próbek przez 1100 h w warunkach normalnych. Po wykonaniu nasycania w roztworach, próbki poddano procesowi dekontaminacji. Proces dekontaminacji polegał na trzykrotnym płukaniu w wodzie destylowanej o temperaturze 100°C przez okres 1 h. Jego celem była próba usunięcia szkodliwych substancji z próbek w aspekcie możliwości ich recyklingu.

Zakres badań obejmował:

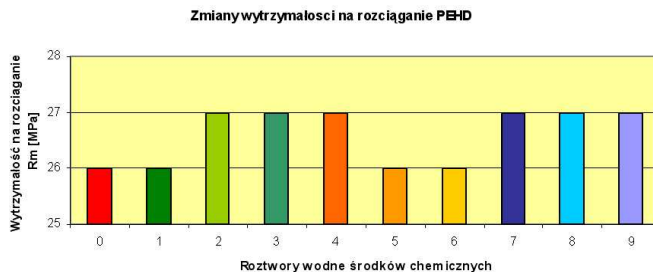
- badania właściwości mechanicznych (wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$ , wydłużenia względnego  $AB$ ) – wykonano na maszynie wytrzymałościowej TIRAtest 2200 produkcji niemieckiej, wg normy PN-68/C-89034 [3],
- badania twardości – wykonano przy użyciu twardościomierza Shore'a w skali D, wg normy PN-80/C-04238 [4],
- badania udarności – wykonano na młocie udarowym Charpy'ego PWS 0,4, wg normy PN-68/C-89029 [5],
- badania strukturalne – badania struktury powierzchni PEHD przeprowadzono na mikroskopie skaningowym firmy ZEISS-EVO-40.

W celu zaobserwowania zmian ww. właściwości badanych polimerów pod wpływem nasycania środkami chemicznymi, stosowanymi w rolnictwie, dokonywano pomiarów tych parametrów przed badaniami i po 1100 h ich nasycania środkami chemicznymi w warunkach normalnych.

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

#### 3.1. Badania mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ , wydłużenie względne $AB$ , twardość Shore'a i udarność Charpy'ego $U$ ) PEHD i PELD przed i po ich nasycaniu

Wyniki badań przedstawiono w tabelach (tab. 1–4) i zobrazowano graficznie na wykresach (rys. 3–6).

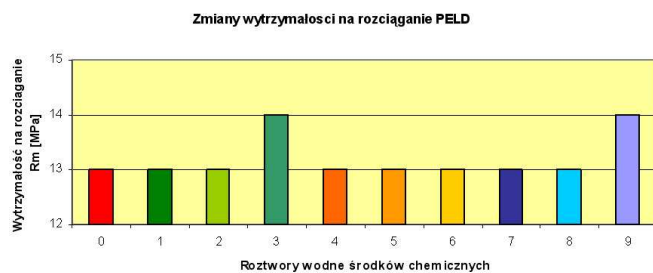


Rys. 3. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie polietylenu PEHD po nasycaniu różnymi środkami stosowanymi w rolnictwie

gdzie: 0 – przed nasycaniem, 1 – roztwór wodny ROUNDAP, 2 – roztwór wodny OWADOFOS, 3 – roztwór wodny MIEDZIAN, 4 – roztwór wodny FUNABEN T, 5 – roztwór wodny DITHANE „NeoTec 75 WG” + KAPTAN ZAWIESINOWY 50 WP, 6 – roztwór wodny CANWIL SALETRZAK, 7 – roztwór wodny SIARCZAN AMONU, 8 – roztwór wodny AZOFOSKA, 9 – roztwór wodny FLOROVIT

Fig. 3. Changes of strength  $R_m$  [MPa] of PEHD before and after saturation

where: 0-before saturation, 1 – ROUNDAP, 2 – OWADOFOS, 3 – MIEDZIAN, 4 – FUNABEN T, 5 – DITHANE „NeoTec 75 WG” + KAPTAN ZAWIESINOWY 50 WP, 6 – CANWIL SALETRZAK, 7 – SIARCZAN AMONU, 8 – AZOFOSKA, 9 – FLOROVIT

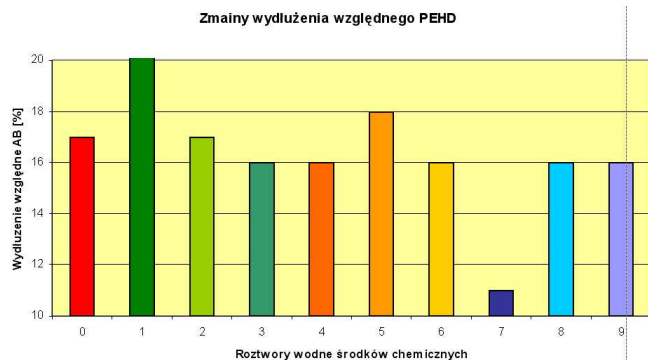


Rys. 4. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie polietylenu PELD po nasycaniu różnymi środkami stosowanymi w rolnictwie

gdzie: 0 – przed nasycaniem, 1 – roztwór wodny ROUNDAP, 2 – roztwór wodny OWADOFOS, 3 – roztwór wodny MIEDZIAN, 4 – roztwór wodny FUNABEN T, 5 – roztwór wodny DITHANE „NeoTec 75 WG” + KAPTAN ZAWIESINOWY 50 WP, 6 – roztwór wodny CANWIL SALETRZAK, 7 – roztwór wodny SIARCZAN AMONU, 8 – roztwór wodny AZOFOSKA, 9 – roztwór wodny FLOROVIT

Fig. 4. Changes of strength  $R_m$  [MPa] of PELD before and after saturation

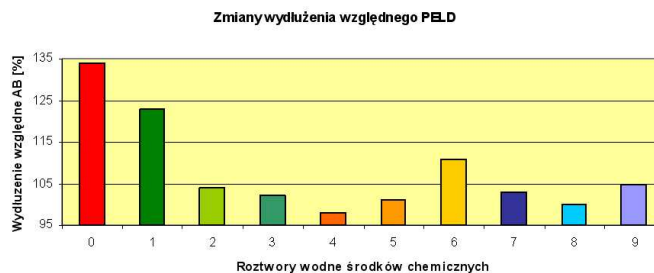
where: 0-before saturation, 1 – ROUNDAP, 2 – OWADOFOS, 3 – MIEDZIAN, 4 – FUNABEN T, 5 – DITHANE „NeoTec 75 WG” + KAPTAN ZAWIESINOWY 50 WP, 6 – CANWIL SALETRZAK, 7 – SIARCZAN AMONU, 8 – AZOFOSKA, 9 – FLOROVIT



Rys. 5. Zmiany wydłużenia względnego polietylenu PEHD po nasyceniu różnymi środkami stosowanymi w rolnictwie gdzie: 0 – przed nasyceniem, 1 – roztwór wodny ROUNDAP, 2 – roztwór wodny OWADOFOS, 3 – roztwór wodny MIEDZIAN, 4 – roztwór wodny FUNABEN T, 5 – roztwór wodny DITHANE „NeoTec 75 WG” + KAPTAN ZAWIESINOWY 50 WP, 6 – roztwór wodny CANWIL SALETRZAK, 7 – roztwór wodny SIARCZAN AMONU, 8 – roztwór wodny AZOFOSKA, 9 – roztwór wodny FLOROVIT

Fig. 5. Changes of elongation AB [%] of PEHD before and after saturation

where: 0 – before saturation, 1 – ROUNDAP, 2 – OWADOFOS, 3 – MIEDZIAN, 4 – FUNABEN T, 5 – DITHANE „NeoTec 75 WG” + KAPTAN ZAWIESINOWY 50 WP, 6 – CANWIL SALETRZAK, 7 – SIARCZAN AMONU, 8 – AZOFOSKA, 9 – FLOROVIT



Rys. 6. Zmiany wydłużenia względnego polietylenu PELD po nasyceniu różnymi środkami stosowanymi w rolnictwie gdzie: 0 – przed nasyceniem, 1 – roztwór wodny ROUNDAP, 2 – roztwór wodny OWADOFOS, 3 – roztwór wodny MIEDZIAN, 4 – roztwór wodny FUNABEN T, 5 – roztwór wodny DITHANE „NeoTec 75 WG” + KAPTAN ZAWIESINOWY 50 WP, 6 – roztwór wodny CANWIL SALETRZAK, 7 – roztwór wodny SIARCZAN AMONU, 8 – roztwór wodny AZOFOSKA, 9 – roztwór wodny FLOROVIT

Fig. 6. Changes of elongation AB [%] of PELD before and after saturation

where: 0-before saturation, 1 – ROUNDAP, 2 – OWADOFOS, 3 – MIEDZIAN, 4 – FUNABEN T, 5 – DITHANE „NeoTec 75 WG” + KAPTAN ZAWIESINOWY 50 WP, 6 – CANWIL SALETRZAK, 7 – SIARCZAN AMONU, 8 – AZOFOSKA, 9 – FLOROVIT

Tab. 1. Wyniki badań właściwości wytrzymałościowych Rm [MPa] polimerów przed i po ich nasyceniu [6]

Table 1. Results of strength tests Rm [MPa] of plastics before and after saturation [6]

Tworzywo	Rm przed nasyceniem [MPa]	Rm po nasyceniu [MPa] *								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
PEHD	26	26	27	27	27	26	26	27	27	27
PELD	13	13	13	14	13	13	13	13	13	14

\* Przeprowadzono po 5 prób z każdego tworzywa

gdzie: 1 – roztwór wodny ROUNDAP, 2 – roztwór wodny OWADOFOS, 3 – roztwór wodny MIEDZIAN, 4 – roztwór wodny FUNABEN T, 5 – roztwór wodny DITHANE „NeoTec 75 WG” + KAPTAN ZAWIESINOWY 50 WP, 6 – roztwór wodny CANWIL SALETRZAK, 7 – roztwór wodny SIARCZAN AMONU, 8 – roztwór wodny AZOFOSKA, 9 – roztwór wodny FLOROVIT

Tab. 2. Wyniki badań wydłużenia AB [%] polimerów przed i po ich nasyceniu [6]

Table 2. Results of elongation tests AB [%] of plastics before and after saturation [6]

Tworzywo	AB przed nasyceniem [%]	AB po nasyceniu [%] *								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
PEHD	17	295	17	16	16	18	16	11	16	16
PELD	134	123	104	102	98	101	111	103	100	105

\* Przeprowadzono po 5 prób z każdego tworzywa

gdzie: 1 – roztwór wodny ROUNDAP, 2 – roztwór wodny OWADOFOS, 3 – roztwór wodny MIEDZIAN, 4 – roztwór wodny FUNABEN T, 5 – roztwór wodny DITHANE „NeoTec 75 WG” + KAPTAN ZAWIESINOWY 50 WP, 6 – roztwór wodny CANWIL SALETRZAK, 7 – roztwór wodny SIARCZAN AMONU, 8 – roztwór wodny AZOFOSKA, 9 – roztwór wodny FLOROVIT

Tab. 3. Wyniki badań twardości [<sup>0</sup>ShD] polimerów przed i po ich nasyceniu [6]

Table 3. Results of hardness tests [<sup>0</sup>ShD] of plastics before and after saturation [6]

Tworzywo	Twardość przed nasyceniem [ <sup>0</sup> ShD]	Twardość po nasyceniu [ <sup>0</sup> ShD] *								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
PEHD	50	57	55	56	53	56	57	55	57	56
PELD	42	52	67	49	50	49	50	49	50	49

\* Przeprowadzono po 5 prób z każdego tworzywa

gdzie: 1 – roztwór wodny ROUNDAP, 2 – roztwór wodny OWADOFOS, 3 – roztwór wodny MIEDZIAN, 4 – roztwór wodny FUNABEN T, 5 – roztwór wodny DITHANE „NeoTec 75 WG” + KAPTAN ZAWIESINOWY 50 WP, 6 – roztwór wodny CANWIL SALETRZAK, 7 – roztwór wodny SIARCZAN AMONU, 8 – roztwór wodny AZOFOSKA, 9 – roztwór wodny FLOROVIT

Tab. 4. Wyniki badań udarnośći [kJ/cm<sup>3</sup>] polimerów przed i po ich nasycaniu [6]  
 Table 4. Results of impact resistance tests [kJ/cm<sup>3</sup>] of plastics before and after saturation [6]

Tworzywo	Udarność przed nasycaniem [kJ/cm <sup>3</sup> ]	Udarność po nasycaniu [kJ/cm <sup>3</sup> ] *								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
PEHD	Nie pęka	Nie pęka	Nie pęka	Nie pęka	Nie pęka	Nie pęka	Nie pęka	Nie pęka	Nie pęka	Nie pęka
PELD	Nie pęka	Nie pęka	Nie pęka	Nie pęka	Nie pęka	Nie pęka	Nie pęka	Nie pęka	Nie pęka	Nie pęka

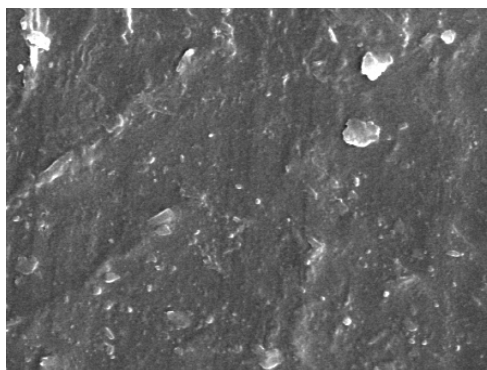
\* Przeprowadzono po 5 prób z każdego tworzywa

gdzie: 1 – roztwór wodny ROUNDAP, 2 – roztwór wodny OWADOFOS, 3 – roztwór wodny MIEDZIAN, 4 – roztwór wodny FUNABEN T, 5 – roztwór wodny DITHANE „NeoTec 75 WG” + KAPTAN ZAWIESINOWY 50 WP, 6 – roztwór wodny CANWIL SALETRZAK, 7 – roztwór wodny SIARCZAN AMONU, 8 – roztwór wodny AZOFOSKA, 9 – roztwór wodny FLOROVIT

W wyniku przeprowadzonych badań właściwości mechanicznych próbek z PEHD oraz PELD nasyconych środkami do ochrony roślin nie stwierdzono zmian ww. parametrów, co świadczy o dużej odporności chemicznej badanych poliolefin.

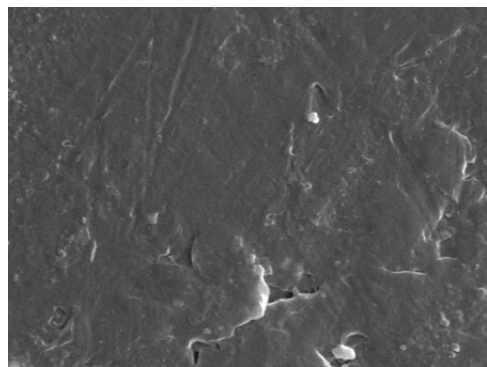
### 3. 2. Badania strukturalne wykonane metodą mikroskopii skaningowej (SEM)

Wyniki badań skaningowych struktury warstwy wierzchniej próbek z PEHD po nasycaniu środkami chemicznymi, stosowanymi w rolnictwie, przedstawiono na rysunkach 7–10 [6]. Badania powierzchni wewnętrznej zbiornika opryskiwacza eksploatowanego przez okres 10 lat przedstawiono na rys. 11.



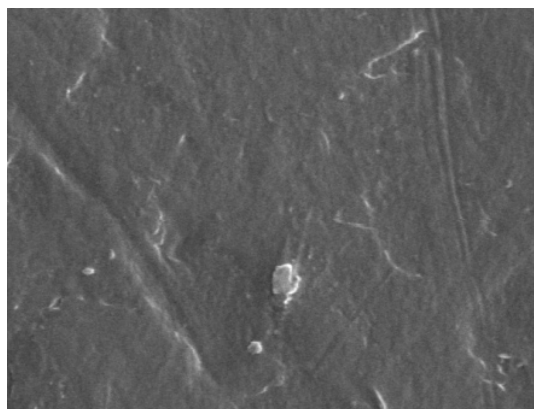
Rys. 7. Zdjęcie obrazujące powierzchnię próbki PEHD nasyconego roztworem wodnym ROUNDAPU (1), mikroskop skaningowy ZEISS-EVO-40 (UAM), powiększenie 200 x

Fig. 7. Surface of PEHD sample saturated by ROUNDAP (1), scanning microscope ZEISS-EVO-40 (UAM), magnification 200 x



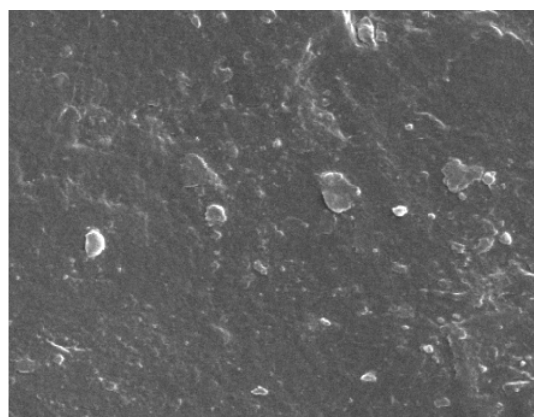
Rys. 8. Zdjęcie obrazujące powierzchnię próbki PEHD nasyconego roztworem wodnym Miedzianu 50WP (3), mikroskop skaningowy ZEISS-EVO-40 (UAM), powiększenie 500 x

Fig. 8. Surface of PEHD sample saturated by Miedzian 50WP (3), scanning microscope ZEISS-EVO-40 (UAM), magnification 500 x



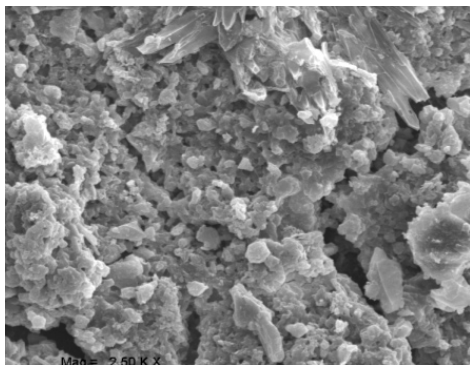
Rys. 9. Zdjęcie obrazujące powierzchnię próbki PEHD nasyconego roztworem wodnym zaprawy FUNABEN T (4), mikroskop skaningowy ZEISS-EVO-40 (UAM), powiększenie 500 x

Fig. 9. Surface of PEHD sample saturated by FUNABEN T (4), scanning microscope ZEISS-EVO-40 (UAM), magnification 500 x



Rys. 10. Zdjęcie obrazujące powierzchnię próbki PEHD nasyconego roztworem wodnym AZOFOSKA (8), mikroskop skaningowy ZEISS-EVO-40 (UAM), powiększenie 300 x

Fig. 10. Surface of PEHD sample saturated by AZOFOSKA (8), scanning microscope ZEISS-EVO-40 (UAM), magnification 300 x



Rys. 11. Zdjęcie obrazujące wewnętrzną powłokę osadu z addytywnie działających środków ochrony roślin zbiornika opryskiwacza eksploatowanego przez okres 10 lat (PEHD) SEM, powiększenie 1000 x

*Fig. 11. Surface of spraying machine of PEHD exploited for 10 years, scanning microscope ZEISS-EVO-40 (UAM), magnification 1000 x*

Z badań skaningowych struktury przełomów próbek z PEHD wynika, że:

- obrazy skaningowe wybranych próbek z PEHD nasycanych środkami ochrony roślin (roundap, miedź), zaprawą funaben T i nawozem azofoska przedstawiają zróżnicowany charakter destrukcyjnego działania tych środków na morfologię warstwy wierzchniej tworzywa,
- pomimo procesu dekontaminacji (proces aktywnego wypłukiwania próbek w  $H_2O$  w temperaturze  $100^{\circ}C$ ) na powierzchniach zauważono szereg drobnych osadów, trwale związanych z powierzchnią pochodzących z roztworów wodnych środków chemicznych.

#### 4. Wnioski

Na podstawie wykonanych badań właściwości mechanicznych i strukturalnych próbek z PELD i PEHD stwierdzono, że:

1. W wyniku nasycania agresywnymi roztworami chemicznymi, stosowanymi w rolnictwie przez okres ponad 1000h próbek z PELD i PEHD, nie nastąpiły istotne zmiany właściwości mechanicznych polimerów, co wskazuje na ich dobrą chemoodporność.
2. Obrazy skaningowe powierzchni próbek pokazały zróżnicowany wpływ i mechanizm osadzania się środków chemicznych na powierzchni polietylenu. Przeprowadzone próby dekontaminacji (usunięcia „śladów” nasycania środkami chemicznymi tworzyw wodą jako rozpuszczalnikiem i środkiem płuczającym w temp.  $100^{\circ}C$ ) nie przyniosły oczekiwanych rezultatów, co jest dowodem znacznej penetracji tych rozcieńczonych środków chemicznych w warstwę powierzchniową próbek polietylenu.

#### 5. Literatura

- [1] Norma: PN-80/C-89013; Kryteria wykonania kształtek do badań tworzyw termoplastycznych metodą wtrysku.
- [2] Polskie Normy: PN-EN ISO 175; PN-EN ISO 11403-3; PN-EN ISO 291.
- [3] PN-68/C-89034.
- [4] PN-80/C-04238.
- [5] PN-68/C-89029.
- [6] Gościański M., Kapcińska D., Łabęcki M., Szulczyk J.: Fizykochemiczne i mechaniczne aspekty nasycania środkami chemicznymi stosowanymi w rolnictwie (w tym środkami ochrony roślin) wybranych tworzyw konstrukcyjnych termoplastycznych, stosowanych w budowie maszyn rolniczych. Prace PIMR, TT-3/2007.