

ANALIZA PROCESU WYTŁACZANIA REAKTYWNEGO

Regina Jeziórska

Zakład Polimerów Konstrukcyjnych i Specjalnych, Instytut Chemii Przemysłowej
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa, regina.jeziorska@ichp.pl

Streszczenie. Na podstawie literatury i prac własnych omówiono wybrane problemy dotyczące procesu wytłaczania reaktywnego, a także jego zalety i cechy szczególne. Przedstawiono możliwość zastosowania wspomnianego procesu do otrzymywania nowych materiałów polimerowych.

Słowa kluczowe: wytłaczanie reaktywne, funkcjonalizacja, sprzęganie

WSTĘP

Wytłaczanie reaktywne jest procesem otrzymywania i modyfikacji chemicznej tworzyw polimerowych, w którym obok zjawisk cieplnych, reologicznych, dynamicznych oraz kinematycznych zachodzą również złożone procesy chemiczne. Końcowy efekt tego procesu jest wynikiem oddziaływania wielu czynników związanych głównie z tworzywem wytłaczanym, wytłaczarką, głowicą wytłaczarską, warunkami wytłaczania, inicjatorem i modyfikatorem [Xanthos 1992, Janssen 1998, Bettini 1999a, b, Jeziórska 2005b].

Znane ujęcia teoretyczne procesu wytłaczania reaktywnego dotyczą głównie przepływu tworzyw będących w stanie ciekłym w układzie uplastyczniającym wytłaczarki, co znacznie odbiega od rzeczywistego opisu tego procesu, ponieważ nie uwzględnia się czynników chemicznych. Nie ma więc kompleksowej wiedzy w zakresie zjawisk determinujących przebieg procesu wytłaczania reaktywnego i ich wpływu na strukturę nadcząsteczkową oraz wynikające z niej właściwości wytłoczyny.

Celem badań opisanych w niniejszym artykule jest analiza teoretyczna procesu wytłaczania reaktywnego w odniesieniu do wybranych tworzyw polimerowych oraz przyjętych modyfikatorów, w stałych i zmiennych warunkach wytłaczania. Może się to przyczynić do lepszego poznania i rozwoju tego procesu w obszarze zjawisk zachodzących w układzie uplastyczniającym dwuślimakowej wytłaczarki współbieżnej, a dzięki temu do dokładniejszego poznania mechanizmów i możliwości efektywnego oddziaływania na strukturę nadcząsteczkową oraz właściwości wytłoczyny.

Kolejnym celem jest zbadanie doświadczalne relacji między warunkami wytłaczania reaktywnego i jednocześnie przebiegającymi procesami cieplnymi, reologicznymi

i chemicznymi a wybranymi właściwościami oraz strukturą tworzyw wytłaczanych z udziałem związków 2-oksazoliny.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materialy

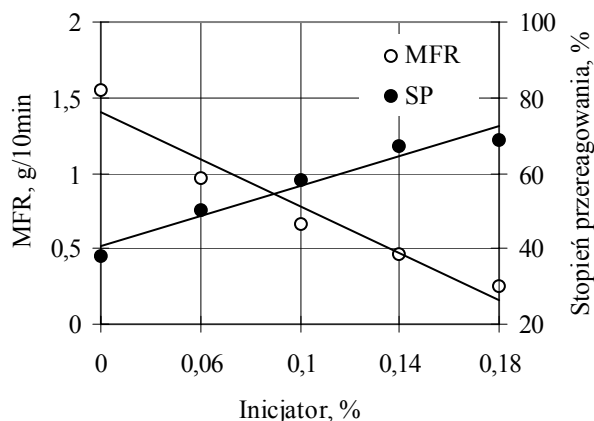
W badaniach stosowano tworzywa najczęściej przetwarzane w procesie wytłaczania reaktywnego, mianowicie: polietylen małej gęstości PE-LD (Malen E oznaczony symbolem FABS 23-D022, Basell Orlen Polyolefins Sp. z o. o), poli(tereftalan etylenu) PET (Elana SA) oraz poliamid 6 PA (Tarnamid T27, Zakłady Azotowe Tarnów-Mościce SA). Zgodnie z doniesieniami z literatury i badaniami rozpoznawczymi jako inicjator procesu szczepienia polietylenu zastosowano nadtlenek dikumylu DCP [Chung 2002]. Polietylen szczepiono metylomaleinianem rycynolo-2-oksazoliny MRO. Natomiast w procesie modyfikacji poli(tereftalan etylenu) stosowano 2,2'-(1,3-fenylene)-bis(2-oksazolinę) PBO.

Przygotowanie próbek

Badania prowadzono za pomocą dwuślimakowej wylączarki współbieżnej ZE-25Dx33D firmy Berstorff GmbH, o średnicy ślimaków 25 mm, stosunku części roboczej ślimaka do jego średnicy zewnętrznej 33. Zbadano wpływ tworzywa, inicjatora oraz modyfikatora, a także warunków wytłaczania, takich jak: czas procesu, częstotliwość obrotów ślimaków oraz temperatura procesu na właściwości wylączyny. Czas przebywania składników w układzie uplastyczniającym wylączarki traktowano w pracy jako czas procesu, natomiast za temperaturę procesu przyjęto temperaturę układu uplastyczniającego.

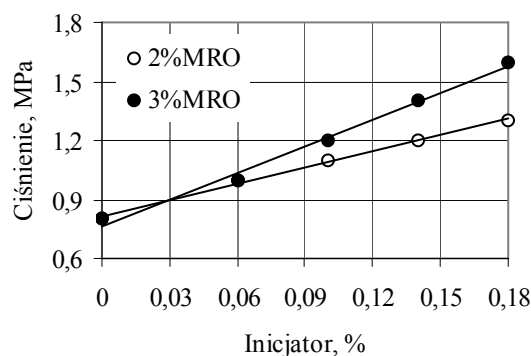
WYNIKI BADAŃ

Na rysunku 1 jest widoczna zależność masowego wskaźnika szybkości płynięcia PE-LD od stężenia inicjatora. Proces prowadzono w stałych warunkach wytłaczania, tj. $T = 190^{\circ}\text{C}$, $v = 1,33 \text{ s}^{-1}$, $t = 180 \text{ s}$. Zwiększenie stężenia inicjatora wpłynęło na znaczne zmniejszenie wskaźnika szybkości płynięcia PE-LD spowodowane sieciowaniem i szczepieniem, a także na zwiększenie ciężaru cząsteczkowego na skutek rozgałęzienia oraz wydłużenia łańcuchów PE-LD [Jeziórska 2005a, 2007]. Ze zwiększeniem stężenia inicjatora w badanym zakresie nastąpił wzrost stopnia przereagowania modyfikatora, a w konsekwencji wzrost ciśnienia tworzywa uplastycznionego w głowicy wylączarskiej (rys. 2).



Rys. 1. Wpływ stężenia inicjatora na masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR polietylenu i stopień przereagowania modyfikatora SP; $T = 190^{\circ}\text{C}$, $v = 1,33 \text{ s}^{-1}$, $t = 180 \text{ s}$

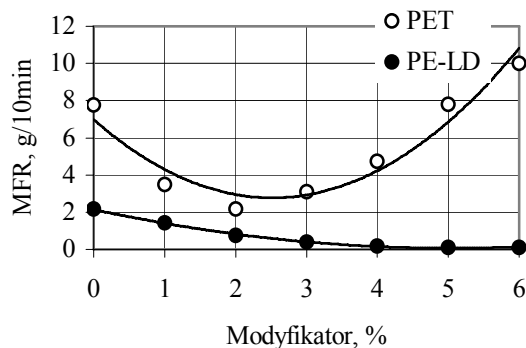
Fig. 1. Effect of initiator concentration on polyethylene melt flow rate and the degree of grafting; $T = 190^{\circ}\text{C}$, $v = 1,33 \text{ s}^{-1}$, $t = 180 \text{ s}$



Rys. 2. Wpływ inicjatora na ciśnienie PE-LD uplastycznionego w głowicy wytłaczarskiej; $T = 190^{\circ}\text{C}$, $v = 1,33 \text{ s}^{-1}$, $t = 180 \text{ s}$

Fig. 2. Effect of initiator concentration on die pressure; $T = 190^{\circ}\text{C}$, $v = 1,33 \text{ s}^{-1}$, $t = 180 \text{ s}$

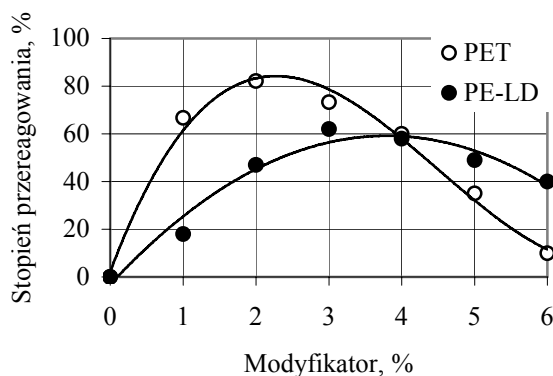
Zwiększenie stężenia modyfikatora powoduje zmniejszenie wartości wskaźnika szybkości płynięcia (rys. 3) i zwiększenie ciężaru cząsteczkowego na skutek rozgałęzienia, a także przedłużenia łańcuchów tworzywa [Jeziórska 2005a, 2007]. W przypadku PET – tworzywa wrażliwego na degradację mechaniczno-ciepłą, przy większym stężeniu modyfikatora występuje zwiększenie wskaźnika szybkości płynięcia, co można wyjaśnić degradacją cieplną jako efekt zachodzących procesów chemicznych lub homopolimeryzacji modyfikatora [Jeziórska 2005a].



Rys. 3. Wpływ stężenia modyfikatora na masowy wskaźnik szybkości płynięcia PE-LD oraz PET;
 $T_{PE-LD} = 190^{\circ}\text{C}$, $T_{PET} = 250^{\circ}\text{C}$, $v = 1,33 \text{ s}^{-1}$, $t = 180 \text{ s}$

Fig. 3. Effect of modifier concentration on melt flow rate of LDPE and PET;
 $T_{PE-LD} = 190^{\circ}\text{C}$, $T_{PET} = 250^{\circ}\text{C}$, $v = 1.33 \text{ s}^{-1}$, $t = 180 \text{ s}$

Z przedstawionych na rys. 4 zależności wynika, że ze zwiększeniem stężenia modyfikatora nastąpił wzrost stopnia przereagowania i po osiągnięciu maksimum, którego położenie zależy od rodzaju tworzywa przetwarzanego i modyfikatora, jego zmniejszenie. Występowanie maksimum, przy większym stężeniu modyfikatora, może być efektem tworzenia dwóch odrębnych faz modyfikatora oraz tworzywa, w wyniku ograniczonej rozpuszczalności modyfikatora w uplastycznionym tworzywie, a także homopolimerizacji tworzywa lub modyfikatora [Jeziórska 2005a, 2007].

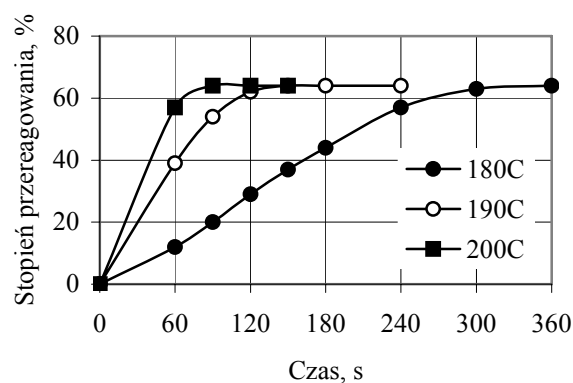


Rys. 4. Wpływ stężenia modyfikatora na stopień przereagowania;
 $T_{PE-LD} = 190^{\circ}\text{C}$, $T_{PET} = 250^{\circ}\text{C}$, $v = 1,33 \text{ s}^{-1}$, $t = 180 \text{ s}$

Fig. 4. Effect of modifier concentration on the degree of grafting;
 $T_{PE-LD} = 190^{\circ}\text{C}$, $T_{PET} = 250^{\circ}\text{C}$, $v = 1.33 \text{ s}^{-1}$, $t = 180 \text{ s}$

Wyniki badań przedstawione na rysunku 5 wskazują na to, że wartość maksymalnego stopnia przereagowania nie zależy od temperatury procesu szczepienia. Ponieważ wiadomo, że okres połowicznego rozpadu stosowanego inicjatora w temperaturze 190°C

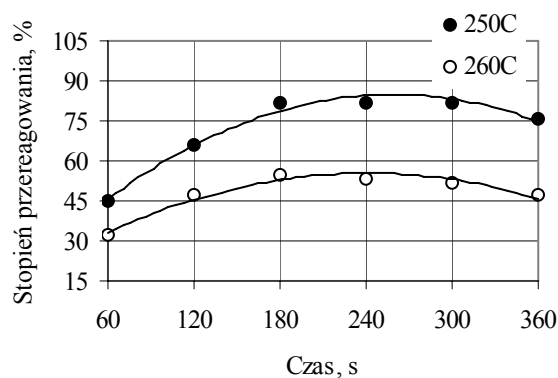
wynosi 22 s, a czas jego całkowitego rozpadu to 7 do $7,5\times$ okresu połowicznego rozpadu, tak więc czas całkowitego rozpadu inicjatora w temperaturze 190°C wynosi około 160 s. Po upływie tego czasu nie powstają rodniki i wtedy wzrost stopnia przereagowania modyfikatora jest mały, co może wskazywać na rekombinację utworzonych rodników. Dlatego zmiany stopnia przereagowania modyfikatora są duże w zakresie od 60 do 180 s i niewielkie w pozostałym przedziale czasowym [Jeziórska 2007].



Rys. 5. Wpływ czasu procesu szczepienia PE-LD na stopień przereagowania modyfikatora; MRO = 3%, DCP = 0,14 %, $v = 1,33 \text{ s}^{-1}$ [Jeziórska 2005a]

Fig. 5. Effect of reaction time on the degree of grafting; MRO = 3%, DCP = 0.14 %, $v = 1.33 \text{ s}^{-1}$

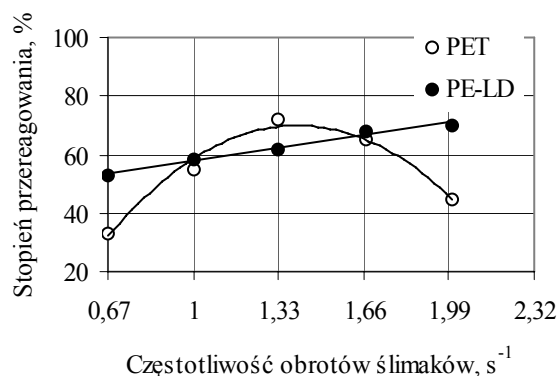
W przypadku natomiast PET (rys. 6) wartość maksymalnego stopnia przereagowania zależy od temperatury procesu i jest większa w przypadku prowadzenia procesu w niższej temperaturze, wynoszącej 250°C , co wyjaśnia się wrażliwością tworzywa na degradację mechaniczno-ciepłą.



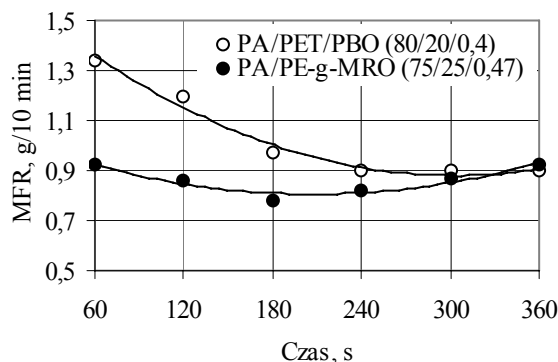
Rys. 6. Wpływ czasu procesu przedłużania łańcucha PET na stopień przereagowania modyfikatora; PBO = 2%, $v = 1,33 \text{ s}^{-1}$ [Jeziórska 2005a]

Fig. 6. Effect of reaction time on the degree of coupling; PBO = 2%, $v = 1.33 \text{ s}^{-1}$

Wraz ze zwiększeniem częstotliwości obrotów ślimaków następuje zwiększenie intensywności ścinania oraz mieszania [Jezińska 2005a]. W tym samym czasie powstaje większa liczba rodników w PE-LD, co prowadzi do wzrostu efektywnego stężenia modyfikatora i wtedy jego stopień przereagowania jest większy (rys. 7). W przypadku PET przy większej częstotliwości obrotów ślimaka nastąpiło zmniejszenie stopnia przereagowania jako efekt degradacji mechaniczno-ciepłej tworzywa [Jezińska 2005a].



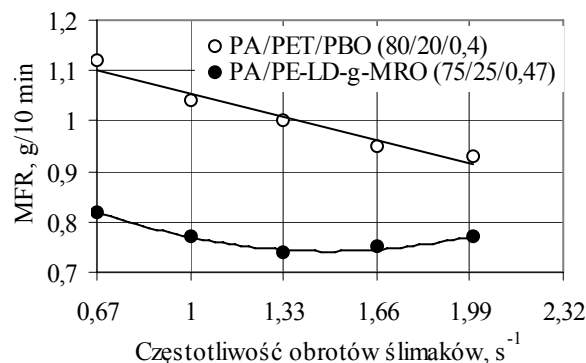
Rys. 7. Wpływ częstotliwości obrotów ślimaków na stopień przereagowania modyfikatora; MRO = 3%, PBO = 3%, $T_{PE-LD} = 190^{\circ}C$, $T_{PET} = 250^{\circ}C$, $t = 180$ s
Fig. 7. Effect of screw speed on the degree of grafting and coupling; MRO = 3%, PBO = 3%, $T_{PE-LD} = 190^{\circ}C$, $T_{PET} = 250^{\circ}C$, $t = 180$ s



Rys. 8. Wpływ czasu procesu sprzęgania na masowy wskaźnik szybkości płynięcia mieszanin PA/PET/PBO (80/20/0,4) oraz PA/PE-g-MRO (75/25/0,47)

Fig. 8. Effect of reaction time on melt flow rate of PA/PET/PBO (80/20/0.4) and PA/PE-g-MRO (75/25/0.47) blends

Na rysunku 8 porównano zależność MFR od czasu procesu sprzęgania mieszanin. Nieznaczne zwiększenie MFR w warunkach długiego czasu procesu, w przypadku mieszaniny PA z PE-g-MRO może świadczyć o degradacji cieplnej tworzywa w wyniku zachodzących procesów cieplnych lub mniejszej trwałości wiązań chemicznych pomiędzy PA i PE-g-MRO.



Rys. 9. Wpływ częstotliwości obrotów ślimaków na masowy wskaźnik szybkości płynięcia mieszanin PA/PET/PBO (80/20/0,4) oraz PA/PE-g-MRO (75/25/0,47)

Fig. 9. Effect of screw speed on melt flow rate of PA/PET/PBO (80/20/0.4) and PA/PE-g-MRO (75/25/0.47) blends

Wraz ze zwiększeniem częstotliwości obrotów ślimaków następuje zwiększenie szybkości ścinania i w tym samym czasie możliwość kontaktu tworzyw sprzęganych i modyfikatora jest większa, co powoduje zmniejszenie MFR w wyniku zachodzących procesów chemicznych (rys. 9) [Jezińska 2006].

PODSUMOWANIE

Porównanie otrzymanych wyników badań z celami naukowymi pracy stanowi podstawę do stwierdzenia, że cele te zostały osiągnięte. Dokonano bowiem po raz pierwszy w literaturze oceny kompleksowej wzajemnych oddziaływań czynników fizycznych i chemicznych, mających wpływ na końcowy efekt tak różnych procesów wytłaczania reaktywnego, jak: szczepienie, przedłużanie łańcucha i sprzęganie polimerów. Ocena ta prowadzi do lepszego poznania mechanizmów i możliwości efektywnego oddziaływania na właściwości oraz strukturę wytłoczyny.

Istotnie nowym elementem opisu procesu wytłaczania reaktywnego analizowanym w pracy jest uwzględnienie czynników chemicznych. Zaproponowano teoretyczne wyjaśnienie współzależności czynników fizycznych i chemicznych, mających wpływ na końcowy efekt procesu wytłaczania reaktywnego, przebiegających równolegle z procesami niejako klasycznymi i już dość dobrze poznanymi wytłaczania tworzyw polimerowych.

W szczególności ustalono, że znajomość mechanizmów reakcji zachodzących w procesie wytłaczania reaktywnego pomaga bliżej poznać zjawiska cieplne i reologiczne, przebiegające w układzie uplastyczniającym wylączarki. Temperatura i czas tych reakcji, stężenie modyfikatora oraz inicjatora, jak również częstotliwość obrotów ślimaków nie mogą być analizowane oddzielnie. Istnieje ścisła współzależność między tymi wielkościami, taka, że ustalenie korzystnej wartości jednego z czynników nie zapewnia uzyskania tworzywa o oczekiwanych właściwościach.

Wydajność procesu ma niekorzystny wpływ na czas procesu i warunki mieszania oraz ścinania. Większa wydajność to krótszy czas procesu, gorsze warunki mieszania, mniejszy stopień przereagowania modyfikatora, jak również większe ciśnienie tworzywa uplastycznionego w głowicy wytaczarskiej, którego wartość zależy od tworzywa przetwarzanego, konstrukcji wylączarki, rodzaju i stężenia modyfikatora oraz inicjatora.

Ze wzrostem temperatury procesu zwiększa się koncentracja rodników, szybkość reakcji oraz zmniejsza czas procesu. Większa szybkość reakcji to wyższa temperatura procesu, co skutkuje mniejszą lepkością i w efekcie mniejszym ciśnieniem. Wzrost częstotliwości obrotów ślimaków wpływa korzystnie na warunki mieszania oraz ścinania i wówczas modyfikator jest lepiej zdyspergowany w tworzywie, co skutkuje większym stopniem przereagowania i lepszymi właściwościami wylączyny. Ze zwiększeniem czasu procesu zwiększa się kompatybilność składników mieszaniny oraz zmniejsza wielkość cząstek fazy rozproszonej, powodując lepsze właściwości wylączyny.

PIŚMIENNICTWO

- Bettini S.H.P., Agnelli J.A.M. 1999. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. Part I. Effect of maleic anhydride and peroxide concentrations. *J. App. Polymer Sci.* 74, 247.
- Bettini S.H.P., Agnelli J.A.M. 1999. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. Part II. Effect of rotor speed and reaction time. *J. App. Polymer Sci.* 74, 256.
- Chung T.C.M. 2002. *Functionalization of polyolefins*. Academic Press, San Diego–San Francisco–New York–Boston–London–Sydney–Tokyo.
- Janssen L.P.B.M. 1998. On the stability of reactive extrusion. *Polymer Eng. Sci.* 38, 2010.
- Jeziórska R. 2005a. Studium procesu wytłaczania reaktywnego. Wydawnictwa Uczelniane, Lublin.
- Jeziórska R. 2005b. Studies on reactive compatibilisation of polyamide 6/poly(butylene terephthalate) blends by low molecular weight bis oxazoline. *Polymer Degradation and Stability* 90, 224.
- Jeziórska R. 2006. Wpływ pochodnej bis(2-oksazoliny) jako kompatybilizatora oraz warunków wytłaczania reaktywnego na właściwości mieszanin poliamid 6/poli(tereftalan etylenu). *Polimery* 51, 351.
- Jeziórska R. 2007. Some aspects of functionalization of low density polyethylene with ricinol-2-oxazoline methyl maleate in a twin-screw extruder. *Int. Polymer Proc.* 22, 122.
- Xanthos M. (ed) 1992. *Reactive Extrusion. Principles and Practice*, Hanser Publishers, Munich–Vienna–New York–Barcelona.

ANALYSIS OF REACTIVE EXTRUSION

Summary. Selected problems related to the reactive extrusion, its advantages as well as specific features, were discussed. The possibility to use this technique in the processing of new polymeric materials, has been presented.

Key words: reactive extrusion, functionalization, coupling