

WŁAŚCIWOŚCI CIEPLNE I STRUKTURALNE WYBRANYCH MIESZANIN POLIMEROWYCH

Bogusław Królikowski

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników
ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń, b.krolikowski@impib.pl

Streszczenie. W pracy przedstawiono wpływ rozdrabniania precyzyjnego tworzyw polimerowych PE i PS na zmiany ich właściwości cieplnych i strukturalnych. Pod uwagę wzięto takie parametry, jak T_M i T_G , oznaczone metodą DSC, oraz zmiany struktury rejestrowane za pomocą widm FTIR.

Słowa kluczowe: rozdrabnianie tworzyw, polietylen, polistyren, właściwości cieplne i strukturalne

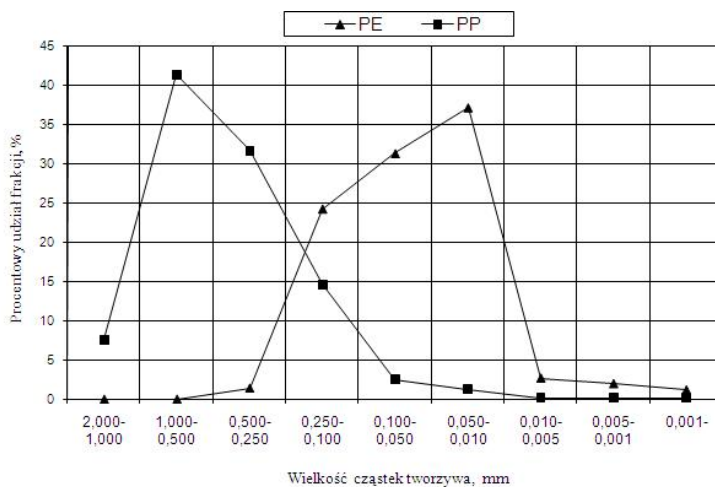
CEL BADAŃ

Celem pracy było zbadanie wpływu rozdrabniania tworzyw na ich niektóre właściwości fizykochemiczne. Jest to kontynuacja wcześniejszych prac na ten temat [Królikowski 2005, 2007]. Do prób wybrano takie polimery, które występują w kraju w masie tworzyw użytkowych statystycznie w największych ilościach i które mogą występować razem, a więc np. PE i PS. Mimo że praca w zamierzeniu ma dotyczyć zastosowań tworzyw wtórnych, autor postanowił sprawdzić wpływ rozdrabniania PE i PS na zmianę struktury cząsteczkowej, jak i właściwości cieplne oraz mechaniczne.

METODYKA

Do prób wybrano granulaty tworzyw, które używane są powszechnie w przemyśle, a więc polietylen niskiej gęstości typu FGAN 18-D003 oraz polistyren typu Owispol 525.

Tworzywa rozdrabniano różnymi metodami w taki sposób, aby uzyskać możliwie jak najmniejszą wielkość ziarna. W przypadku PS wykorzystywano urządzenie typu młynek laboratoryjny nożowy wysokoobrotowy, natomiast w przypadku PE nową metodę rozdrabniania tworzyw przez proszkowanie w stanie stałym z zastosowaniem sił ścinających, tzw. SSSP [Khait i in. 2001]. Rozrzut wielkości cząstek rozdrabnianych tworzyw przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Rozrzut wielkości cząstek frakcji, mm

Fig. 1. Particle size distribution vs. fraction content

Rozdrobnione tworzywa wtryskiwano na wtryskarce Battenfeld Plus 35/75 celem uzyskania próbek do badań wytrzymałości na zrywanie i udarność. Jako próbki odnośnie przebadano granulaty pierwotne PE i PS.

Dla próbek z tworzyw rozdrabnianych do analizy wytrzymałości na rozciąganie wtryskiwano wiosełka wg PN-EN ISO 527-3. Udarność z karbem wg Charpy'ego oznaczano na młocie udarowym wg PN-EN ISO 179-1. Wyniki zebrano w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry mechaniczne wtryskiwanych tworzyw pierwotnych NRG i rozdrobnionych RG

Table 1. Mechanical parameters of non-comminuted NRG and comminuted RG polymers

Próbka	Wytrzymałość na rozciąganie, σ_R , MPa	Wydłużenie względne, ε_R , %	Moduł sprężystości, E , MPa	Udarność z karbem a_K , kJ/m ²
PE NRG	20,10	44,30	301	*
PE RG	20,4	40,2	514,7	*
PS NRG	46,94	2,34	1931	2,15
PS RG	44,9	1,5	3074	2,77

*po uderzeniu młota próbka nie pęka, następuje sprężyste odbicie

Badanie DSC prowadzono kalorymetrem PL DSC wg normy ISO 3146C. Wyniki badań DSC zebrano w tabeli 2.

Widma IR dla tworzyw pierwotnych i rozdrobnionych w postaci cienkiej folii oraz cząstek prasowanych w pastylkach KBr rejestrowano stosując spektrofotometr FT-IR Spectrum 2000 firmy Perkin-Elmer.

Tabela 2. Porównanie wartości T_M i T_G dla tworzyw nierozdrabnianych NRG i rozdrabnianych RG
 Table 2. Comparison of T_M and T_G values for non-comminuted NRG and comminuted RG polymers

Próbka		DSC (ISO 3146 C)	
		$T_M, ^\circ\text{C}$	$T_G, ^\circ\text{C}$
PE	NRG	118,4	74,6
	RG	113,1	40,9
PS	NRG	*	95,0/78,0
	RG	*	88,3

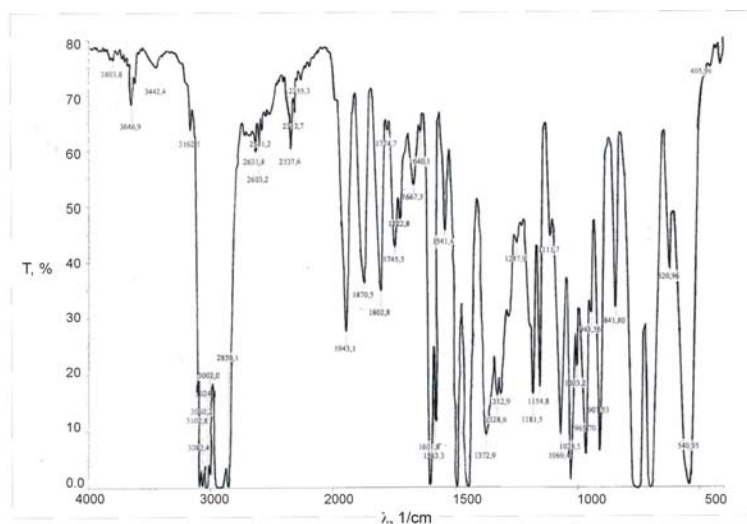
*przemiana nie ujawnia się

WYNIKI BADAŃ

Rozdrobnienie wpływa generalnie na zwiększenie wartości modułu sprężystości oraz wartości wytrzymałości na rozciąganie, co oznacza, że próbki zwiększają swoją sztywność. Z tabeli 1 wynika również, że wydłużenie względne przy rozciąganiu dla próbek z tworzywa rozdrabnianego RG w porównaniu z próbkami z tworzywa nierozdrobnionego NRG bardzo spada.

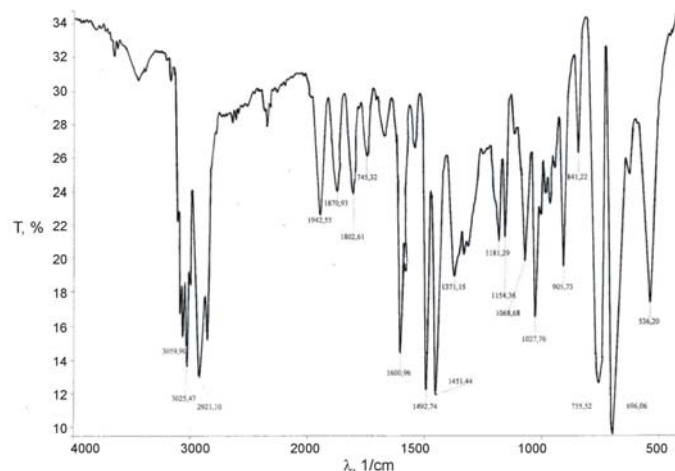
Rozdrabnianie tworzyw powoduje obniżenie temperatury topnienia T_M PE, a także obniżenie temperatury przejścia szklistego T_G w przypadku PS (tab. 2). Na termogramie próbki granulatu PS zaobserwowano złożoną podwójną przemianę szklistą w zakresie temperatur 80÷110°C. Na termogramie próbki zmielonej zauważono pojedynczą przemianę szklistą, co może świadczyć o większej jednorodności chemicznej materiału uzyskanego w wyniku zmielenia.

Widoczny w widmie folii i proszku PE [Królikowski 2007] słabo zaznaczony garb na zboczach pasma 1769 cm^{-1} może pochodzić od IV-rzędowego atomu C, co może sugerować występowanie w polietylenie niewielkiej ilości wiązań sieciujących.



Rys. 2. Widmo FTIR folii PS

Fig. 2. FTIR spectrum of PS film



Rys. 3. Widmo FTIR PS rozdrobnionego

Fig. 3. FTIR spectrum of comminuted PS

WNIOSKI

Rozdrobnienie tworzyw polimerowych w sposób istotny wpływa na wartości parametrów mechanicznych, termicznych i strukturalnych próbek badawczych z nich wykonanych w porównaniu z podobnymi próbkami wykonanymi z tworzyw pierwotnych (granulowanych). Przyczyn takiego stanu rzeczy należy szukać w zmianach chemicznych, jakie wywołane są generowaniem energii cieplnej, doprowadzającej do zmiany struktury ich cząsteczek. Może ona wywoływać przegrupowanie cząsteczek, polegające na rozerwaniu łańcucha głównego, łańcuchów bocznych i rekombinacji rodników z utworzeniem np. węzła IV-rzędowego, czyli sieciowania, potwierdzone badaniami FTIR.

PIŚMIENNICTWO

- Khait K., Carr S.H. 2001. Solid-State Shear Pulverization. Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, PA, USA.
- Królikowski B. 2007. Effect of poly(ethylene terephthalate) and polyethylene comminution on the mechanical and thermal properties of polymer compositions. *Polimery*, 52, 10, 752.
- Królikowski B. 2005. Effect of poly(ethylene terephthalate) and polyethylene comminution on the mechanical and thermal properties of polymer compositions, *Inż. Apar. Chem.*, 44, 3s, 41.

THERMAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF POLYMER BLENDS INFLUENCE OF SIZE-REDUCTION OF PE AND PS ON SELECTED PARAMETERS

Summary. The present work concerns influence of size reduction of polymers like PE and PS on changes of their parameter values of structural and thermal properties. The T_M and T_G from DSC thermograms have been taken into consideration as well as FTIR spectra.

Key words: size reduction of polymers, polyethylene, polystyrene, structural and thermal properties