

Paulina JAKUBOWSKA, Arkadiusz KLOZIŃSKI

e-mail: paulina.jakubowska@put.poznan.pl

Zakład Polimerów, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Wpływ temperatury na właściwości wytrzymałościowe mieszanin polimerowych PP/PS w funkcji krotności przetwórstwa

Wstęp

Do podstawowych zagadnień ochrony środowiska naturalnego w ostatnich latach należy problematyka recyklingu tworzyw sztucznych. W wielu ośrodkach naukowych prowadzone są badania wpływu krotności przetwarzania na właściwości przetwórcze i użytkowe materiałów wykonanych z recyklatów. Celem nadrzędnym każdego recyklingu jest ponowne użycie materiałów do produkcji, czyli ograniczenie zużycia surowców naturalnych, a tym samym oszczędność ich zasobów, ograniczenie ilości powstających odpadów oraz zmniejszenie ich szkodliwości [1, 2].

Wzrastająca ilość odpadowych tworzyw polimerowych oraz duży koszt ich segregacji (odpady komunalne) wymuszają konieczność poszukiwania nowych, bardziej ekonomicznych metod rozdziału tworzyw lub zagospodarowania ich w postaci zmieszanej [3]. Przykładem jest mieszanina polimerowa, poddana é recyklingowi mechanicznemu w postaci tworzyw polipropylen/polistyren. Mieszanina ta była przedmiotem wcześniejszych publikacji autorów [4–6], gdzie stwierdzono m.in., że recykling polistyrenu w mieszaninie z polipropylem ogranicza spadek wybranych właściwości przetwórczych (MFR, lepkość) produktu wraz ze wzrostem zawartości PP w układzie. Zaobserwowano również, że pięciokrotne przetwórstwo powoduje zmiany w obszarze właściwości reologicznych mieszaniny PP/PS, nie wywołuje jednak wyraźnych zmian jej właściwości mechanicznych. W świetle wcześniej otrzymanych wyników badań oraz z aplikacyjnego punktu widzenia interesujące wydaje się zagadnienie wpływu temperatury na właściwości wytrzymałościowe mieszaniny polimerowej polipropylen/polistyren w funkcji krotności przetwórstwa. Zagadnienie to stanowi cel niniejszej publikacji.

Materiał badawczy

Jako materiał badawczy zastosowano polipropylen o nazwie handlowej *Moplen* oznaczony symbolem HP456J (*Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o.*), o $MFR_{(2,16; 230)} = 3,14$ g/10 min oraz polistyren o nazwie handlowej *Polystyrol* oznaczony symbolem 495F (BASF), o $MFR_{(5; 200)} = (7,5–11,5)$ g/10. Mieszaniny polimerów o stosunkach wagowych PP/PS: 100/0; 75/25; 50/50; 25/75; 0/100, zostały wytworzone w linii wylączarskiej, przy użyciu wylączarki jednoślindakowej. Mieszaninę polimerów w postaci granulatu, po wysuszeniu (2 h, 110°C), poddano pięciokrotnemu przetwórstwu w linii wylączarskiej. Po każdym cyklu przetwórczym pobierano cześć materiału polimerowego, do przygotowania próbek badawczych w postaci znormalizowanych wióselek typ 5B, resztę natomiast, po procesie suszenia, zwracano do lejki zsykowego wylączarki. Próbkę do badań wytworzono na drodze wtryskiwania, przy użyciu wtryskarki ślimakowej firmy KAP, model *Protoject 10/10*.

Aparatura badawcza

Ocenę właściwości wytrzymałościowych, wytworzonych w badaniach mieszanin polimerowych, przeprowadzono na drodze prób statycznego rozciągania wg PN-EN ISO 527-1 [7]. Pomiaru wykonano przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej firmy *Zwick*, model *Roell Z020* zaopatrzonej w komorę temperaturową, z bezdotykowym ekstensometrem wideo, współpracującej z programem komputerowym *testXpert* rejestrującym wyniki pomiarów.

Badania wytrzymałościowe prowadzono w funkcji składu badanych mieszanin polimerowych, krotności przetwórstwa oraz w funkcji temperatury, tj. w temperaturze otoczenia oraz w temperaturach 40, 60 i 80°C. Każdorazowo szybkość przesuwu trawersy maszyny wytrzymałościowej wynosiła 50 mm/min. Przed rozpoczęciem badania wszystkie próbki poddano procesowi kondycjonowania w komorze temperaturowej w danej temperaturze przez 10 minut. Po upływie ww. czasu badaną próbkę umieszczano w szczękach maszyny i po osiągnięciu temperatury zadanej rozpoczynano proces jednoosiowego zrywania próbki przy statycznym rozciąganiu z jednodominowym opóźnieniem.

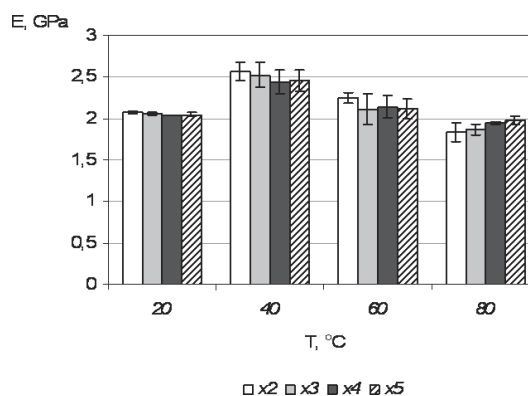
Wyniki badań

Analiza wyznaczonych parametrów, takich jak: moduł sprężystości wzdłużnej, *Younga* (E_t), naprężenia przy sile maksymalnej (σ_M) oraz wydłużenie przy sile maksymalnej (ϵ_M), wykazała wpływ temperatury pomiaru na uzyskane wartości wyników.

Jako materiał referencyjny, w prezentowanych badaniach, zastosowano polipropylen oraz polistyren. Analizując otrzymane wyniki badań modułu sprężystości wzdłużnej dla wspomnianych materiałów wejściowych zaobserwowano, że dla polipropylenu moduł *Younga* maleje wraz ze wzrostem temperatury pomiaru. Wartość E_t czterokrotnie przetworzonego PP, w temperaturze otoczenia, wynosi $2,23 \pm 0,05$ GPa, natomiast w temperaturze 80°C, również dla próbki czterokrotnie przetworzonej, wartość ta jest równa $1,45 \pm 0,14$ GPa. Nastąpiło więc obniżenie modułu sprężystości wzdłużnej o 35%. W przypadku PS odnotowano odwrotną zależność. Mianowicie wartość E_t ulega zwiększaniu wraz ze wzrostem temperatury, w której prowadzone jest badanie. Przykładowo dla polistyrenu przetwarzanego dwukrotnie, w temperaturze 20°C, moduł *Younga* wynosi $2,23 \pm 0,04$ GPa, natomiast przy 60°C wartość ta wzrasta o 19% i wynosi $2,66 \pm 0,05$ GPa.

Na rys. 1 przedstawiono otrzymane wyniki badań modułu sprężystości wzdłużnej E_t w funkcji krotności przetwórstwa oraz temperatury pomiaru dla mieszaniny PP/PS w stosunku wagowym równym 50/50.

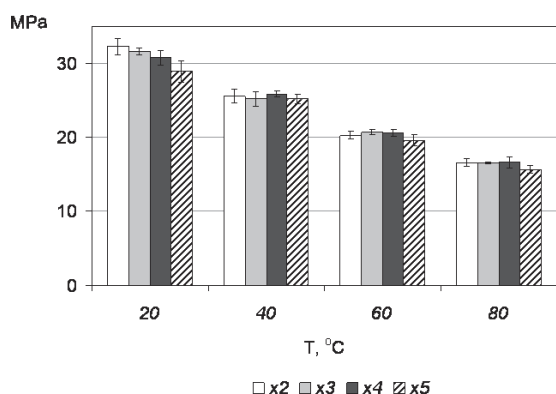
Analizując przedstawione wyniki badań (Rys. 1) wyraźnie widać, że krotność przetwórstwa nie wpływa w znacznym stopniu na moduł sprężystości wzdłużnej mieszaniny PP/PS (50/50). Analogiczne wyniki badań otrzymano także dla pozostałych dwóch składów tj. mieszaniny PP/PS (75/25) oraz PP/PS (25/75). Każdorazowo w funkcji pięciokrotnego przetwórstwa i w danej temperaturze pomiaru wyznaczona wartość modułu *Younga* mieści się we wzajemnych przedziałach ufności tzn. uwzględniając błędy pomiarowe (średnia z pięciu pomiarów)



Rys. 1. Zależność modułu *Younga* od krotności przetwórstwa oraz temperatury pomiaru dla mieszaniny PP/PS (50/50)

stwierdzono, że wielokrotne przetwarzanie tej mieszaniny nie powoduje zmian wartości modułu sprężystości wzdłużnej. Szczegółowa analiza otrzymanych wyników wykazała również, że w funkcji temperatury pomiaru moduł sprężystości wzdłużnej mieszanin PP/PS nieznacznie wzrasta dla temp. 40°C w stosunku do temp. otoczenia, a następnie dla temp. (60 oraz 80)°C obniża się. Analogiczną zależność odnotowano także dla mieszaniny PP/PS (25/75) oraz PP/PS (75/25).

Analizując wyznaczoną w badaniach wytrzymałość materiałów referencyjnych, w funkcji temperatury pomiaru, odnotowano oczekiwane zmniejszanie się wytrzymałości zarówno dla PP, jak i PS. Każdorazowo jednak polistyren charakteryzował się niższą wytrzymałością od polipropyleny. Dla wszystkich badanych mieszanin PP/PS naprężenie przy sile maksymalnej również maleje wraz ze wzrostem temperatury. Średnio między temperaturą otoczenia oraz temperaturą 80°C wytrzymałość mieszaniny PP/PS obniża się o ok. 50% (przykład rys. 2).

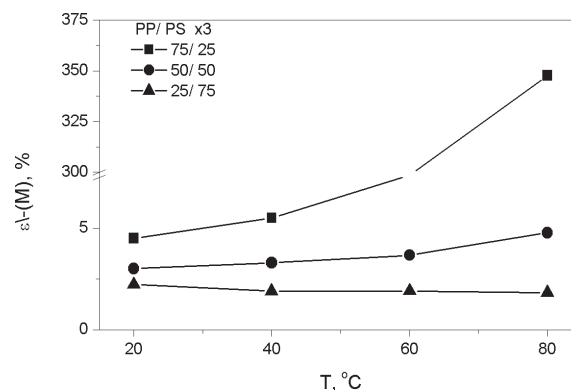


Rys. 2. Zależność naprężenia przy sile maksymalnej od krotności przetworstwa oraz temperatury pomiaru dla mieszaniny PP/PS (25/75)

Analogicznie do otrzymanych wyników wartości modułu sprężystości wzdłużnej (por. rys. 1) dla wszystkich badanych mieszanin, w funkcji krotności przetworstwa, uzyskane wartości naprężenia przy sile maksymalnej, odnotowanej podczas pomiaru, mieszczą się w granicach kolejnych odchyłeń standardowych (Rys. 2). Przykładowo dwukrotnie przetworzona próbka mieszaniny zawierająca 75% wag. PP, w temperaturze 40°C, ma wartość naprężenia równą $30,70 \pm 1,13$ MPa, a po piątym procesie przetwórczym wartość ta wynosi do $30,05 \pm 0,34$ MPa. Wytrzymałość materiału obniża się zatem zaledwie o 2%.

Z aplikacyjnego punktu widzenia zastosowania mieszanin polimerowych, wytworzonych na bazie regranulatów, istotnym parametrem wytrzymałościowym charakteryzującym takie materiały jest ich odkształcenie towarzyszące przyłożonej sile. Wartość ϵ_M w znacznym stopniu zależy od zastosowanej temperatury pomiaru. Dla użytego w badaniach PP odnotowano oczekiwany znaczny wzrost wartości wydłużenia występujący wraz ze wzrostem temperatury. Przykładowo, w temperaturze otoczenia, wartość ϵ_M dla próbki dwukrotnie przetworzonej wynosi $6,78 \pm 0,41\%$. Ta sama próbka w temperaturze 40°C ma wartość wydłużenia równą $313,15 \pm 88,45\%$, a przy 80°C aż $478,52 \pm 21,76\%$. Odwrotną zależność zaobserwowano w przypadku PS. Dla tego materiału wejściowego wydłużenie przy sile maksymalnej maleje wraz ze wzrostem temperatury. Wydłużenie próbki dwukrotnie przetworzonej, w temperaturze otoczenia jest równe $1,73 \pm 0,03\%$, a w temperaturze 80°C następuje spadek tej wartości o 20%, tj. wydłużenie wynosi $1,38 \pm 0,07\%$. Zaobserwowane zmiany wartości ϵ_M materiałów wejściowych znajdują bezpośrednie odzwierciedlenie w odnotowanych wartościach odkształcenia przy sile maksymalnej badanych mieszanin.

Na rys. 3 przedstawiono zależność wydłużenia przy sile maksymalnej od temperatury pomiaru dla mieszanin PP/PS trójrotnie przetwarzanych. Z przedstawionego wykresu wynika, że w funkcji temperatury pomiaru, wartość wydłużenia przy sile maksymalnej wzrasta dla mieszanin PP/PS (75/25) oraz PP/PS (50/50), czyli analogicznie do PP. Natomiast w przypadku mieszaniny PP/PS (25/75) wydłużenie to maleje



Rys. 3. Zależność wydłużenia przy sile maksymalnej od temperatury pomiaru dla mieszanin PP/PS trójrotnie przetwarzanych

– analogicznie do PS. Prawdopodobnie przyczyną takiego zachowania się mieszanin jest zjawisko inwersji faz [8–11]. Powoduje ono, że właściwości mieszaniny przesunięte są w kierunku właściwości polimeru stanowiącego fazę ciągłą tej mieszaniny.

Należy zwrócić jednak uwagę na fakt, że w przypadku badanych mieszanin PP/PS odnotowane zjawisko inwersji faz ma znaczenie tylko w przypadku ich odkształcenia. Nie stwierdzono bowiem żadnych znaczących zmian modułu sprężystości wzdłużnej mieszanin poddanych specyfikacji materiałów wejściowych (w funkcji temperatury pomiaru spadek E_t dla PP, wzrost dla PS).

Podobnie jak w przypadku E_t oraz σ_M dla wszystkich składów badanych mieszanin, niezależnie od zastosowanej temperatury pomiaru, odnotowano pomijalny wpływ krotności przetwarzania na otrzymane wartości wydłużenia przy sile maksymalnej.

Wnioski

Otrzymane wyniki badań wykazały oczekiwany wpływ temperatury pomiaru na właściwości wytrzymałościowe materiałów wejściowych oraz mieszanin PP/PS. Z przeprowadzonych pomiarów wynika jednocześnie, że niezależnie od stosowanej temperatury pomiaru właściwości wytrzymałościowe mieszaniny PP/PS nie ulegają pogorszeniu w funkcji krotności przetworstwa, a zachodzące w mieszaninach zjawisko inwersji faz w decydujący sposób wpływa tylko na zmiany wydłużenia przy sile maksymalnej. Zwiększa to tym samym potencjalne możliwości zastosowań recykulowanych mieszanin PP/PS w przemyśle.

LITERATURA

- [1] H. Weneda: Rynek Chemiczny 5, X (2007).
- [2] M. Kozłowski: Podstawy recyklingu tworzyw sztucznych. WPW, Warszawa 1998.
- [3] A. K. Błędzi: Recykling materiałów polimerowych. WNT, Warszawa, 1997.
- [4] A. Kloziński, P. Jakubowska, T. Sterzyński: Inż. Ap. Chem. 39, nr 5, 15 (2008).
- [5] A. Kloziński, P. Jakubowska: Czasopismo Techniczne M 3, 106 (2009).
- [6] A. Kościuszko, P. Jakubowska, A. Kloziński, T. Sterzyński: Czasopismo Techniczne M 3, 106 (2009).
- [7] PN-EN ISO 527-1: „Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Zasady ogólne”.
- [8] I. Kruszelnicka, T. Sterzyński: Conf. Abstracts, TECHNOMER 2003, Chemnitz Nov. 2003.
- [9] I. Kruszelnicka, T. Sterzyński: Polimery 50, 5 (2005).
- [10] R. Willemse, E. J. J. Ramaker, A. Posthuma de Boer, J. van Dam: Polym. 39, 24 (1998).
- [11] C. Z. Chuai, K. Almdal, Ib. Johannsen, J. Lyngaae-Jorgensen: Polym. 44, 19 (2003).

Autorzy składają serdeczne podziękowania pani inż. Agnieszce Mondrej za pomoc w realizacji badań przedstawionych w niniejszej publikacji.

Praca finansowana z BW 32-069/2010.