

Artur KOŚCIUSZKO¹, Kazimierz PISZCZEK¹, Paulina JAKUBOWSKA², Arkadiusz KLOZIŃSKI²

e-mail: kazimierz.piszczek@utp.edu.pl

¹Zakład Technologii Polimerów, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz²Zakład Polimerów, Instytut Technologii Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska

Kalorymetryczna ocena temperatury zeszklenia mieszanin PP/PS po wielokrotnym przetwórstwie

Wstęp

Obserwowany, z każdym rokiem intensywniejszy, wzrost ilości odpadów komunalnych, których znaczną część stanowią tworzywa polimerowe wymusza konieczność ich sensownego zagospodarowywania. Najmniej kłopotliwe wydaje się spalanie odpadów polimerowych z odzyskiem energii, jednakże unormowania prawne dotyczące zrównoważonego rozwoju narzucają obowiązek bardziej racjonalnego wykorzystania tych surowców. Sprzyja to opracowywaniu nowych technologii recyklingu materiałowego [1–5].

Komunalne odpady polimerowe charakteryzują się dużą zawartością tworzyw polipropylenowych (PP) oraz polistyrenowych (PS), które stają się odpadem po stosunkowo krótkim okresie ich użytkowania. Mieszanki polipropylenu z polistyrenem są typowymi kompozycjami polimeru semikrystalicznego z amorficznym. Niezależnie od składu nie wykazują one jednorodności fazowej. Ma to istotny wpływ na właściwości fizyczne oraz nienajlepsze właściwości mechaniczne tego typu mieszanin. Poważnym utrudnieniem w ich ponownym wykorzystaniu staje się zatem konieczność kosztownej segregacji.

W badaniach naukowych dużo uwagi poświęcono opracowaniu metod umożliwiających otrzymanie mieszanin PP/PS charakteryzujących się pożądanymi właściwościami użytkowymi [6–9]. Możliwe jest to dzięki zastosowaniu kompatybilizatorów polepszających wzajemne mieszanie na skutek zwiększenia adhezji między dwoma składnikami układu. W modyfikacji kompozycji PP/PS istotna jest poprawa jednorodności materiału przy jednoczesnym zachowaniu właściwości barierowych. Przepuszczalność pary wodnej mieszanin PP/PS jest wyraźnie niższa niż czystego PS. Z tego powodu istnieje możliwość wykorzystania ich w przemyśle opakowaniowym [8].

Istotne z punktu widzenia oceny właściwości przetwórczych oraz użytkowych omawianych mieszanin jest określenie obszaru przejścia szklistego w zależności od składu kompozycji. Przejście szkliste jest to przemiana fazowa charakterystyczna dla polimerów amorficznych zarówno homopolimerów, jak i kopolimerów, polimerów usieciowanych oraz mieszanin polimerowych. Definiuje się je jako przejście polimeru ze stanu wysokoelastycznego w stan szklisty na skutek wzrostu lepkości materiału. Towarzyszy mu zmiana przenikalności elektrycznej, współczynnika rozszerzalności cieplnej, modułu *Younga*, współczynnika dyfuzji i załamania światła, ciepła właściwego, tangensa kąta strat dielektrycznych i mechanicznych itp. [10]. Zjawisko to przebiega w dość szerokim zakresie temperatur, przyjęto jednak określać jego obszar przy pomocy jednego punktu, tzw. temperatury zeszklenia T_g .

Pomiary wartości T_g są bardzo użyteczne z punktu widzenia oceny mieszalności dwuskładnikowych kompozycji polimerowych. Zasadniczo, obecność jednego obszaru przejścia szklistego, niezależnie od składu mieszaniny, jest charakterystyczna dla układów o pełnej mieszalności. Temperatura zeszklenia tego typu mieszanin zależy między innymi od ułamków masowych oraz T_g poszczególnych składników układu. Przy ustalaniu składu kompozycji o pożądanym zakresie właściwościach może być oszacowana dzięki wykorzystaniu odpowiednich równań modelowych. W przypadku układów polimerów nie wykazujących jednorodności fazowej obserwuje się dwie temperatury zeszklenia odpowiadające wartością T_g czystych komponentów. Na przemianę szklistą w mieszaninach polimerowych, oprócz mieszalności, mogą również wpływać oddziaływania między poszczególnymi składnikami układu,

procesy starzeniowe, obecność naprężeń resztkowych, dodatek napelniający i inne [11].

Do wyznaczenia T_g można wykorzystać między innymi techniki analizy termicznej, takie jak różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), dynamiczna analiza mechaniczna (DMA), analiza dielektryczna (DEA) oraz analiza termomechaniczna (TMA). W metodach tych stosuje się pomiary różnych wartości fizycznych, dlatego też występują różnice temperatury zeszklenia wyznaczonej różnymi technikami [11].

Pomiary temperatury zeszklenia metodą DSC opierają się na rejestracji zmiany pojemności cieplnej polimerów występującej w obszarze przejścia szklistego. Przejawia się ona bardziej lub mniej intensywnym odchyleniem linii podstawowej obserwowanym na termogramie DSC. W literaturze opisane są różne sposoby wyznaczania punktu odpowiadającego temperaturze zeszklenia. Za T_g przyjmuje się początkowy lub końcowy punkt przejścia szklistego. Odpowiadają one punktom przecięcia się stycznych linii podstawowych ze styczną odchylenia. Często spotykane jest również oznaczanie temperatury zeszklenia jako punkt przegięcia krzywej DSC w obszarze przejścia szklistego lub jako środkowy punkt odcinka powstałego w wyniku przecięcia stycznych obu linii podstawowych ze styczną odchylenia [10]. Wyznaczone wartości T_g wyraźnie zależą od kierunku przebiegu przemiany (przejście ze stanu wysokoplastycznego w szklisty lub ze szklistego w wysokoplastyczny), jak również odpowiednio od szybkości ogrzewania lub chłodzenia [11]. Określenie obszaru przejścia szklistego polipropylenu metodą DSC jest bardzo trudne, gdyż charakteryzuje się on stosunkowo dużym stopniem krystaliczności. Niewielka zawartość fazy amorficznej polipropylenu, która przechodzi ze stanu wysokoelastycznego w stan szklisty może powodować trudne do dokładnego określenia odchylenie krzywej DSC.

Poprawa właściwości użytkowych mieszanin PP/PS jest istotna z punktu widzenia poszerzenia możliwości aplikacyjnych tego typu kompozycji. Jednak równie ważne wydaje się być określenie wpływu wielokrotnego przetwórstwa, które może powodować degradację polimerów, na charakterystykę tych mieszanin. Publikowane w ostatnich latach wyniki badań układów PP/PS o różnych stosunkach wagowych w funkcji krotności przetwórstwa wskazują, iż pięciokrotny recykling materiałowy wpływa na zmianę gęstości oraz właściwości reologicznych recykulowanych mieszanin [6, 7]. Wyniki te nie wykazują wyraźnego związku z pogarszającymi się jednocześnie właściwościami mechanicznymi.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu wielokrotnego przetwórstwa na temperaturę zeszklenia mieszanin PP/PS, w których nie stosowano kompatybilizacji.

Metodyka badań

Prowadzono badania kalorymetryczne mieszanin polimerowych zawierających polipropylen (PP) o nazwie handlowej *Moplen HP456J* (*Basell Orlen Polyolefins Sp. z o. o.*) o MFR_(2,10kg; 230°C) wynoszącym 3,14 g/10 min oraz polistyren (PS) o nazwie handlowej *Polystyrol 495F* (BASF), o MFR_(5kg; 200°C) wynoszącym 7,5–11,5 g/10 min. Mieszanki polimerów o składach PP/PS odpowiednio: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100% wag. poddano pięciokrotnemu przetwórstwu w linii wytłaczarskiej. Temperatura głowicy wynosiła 230°C.

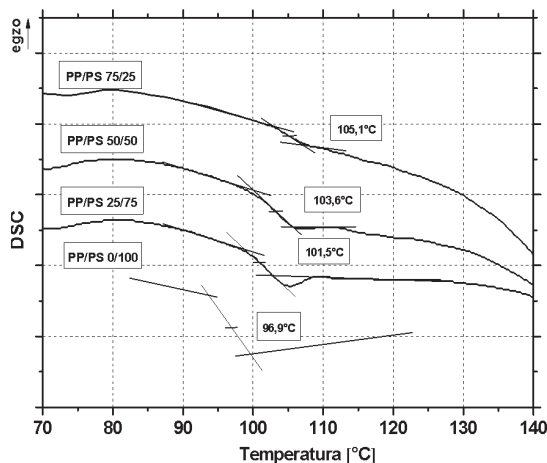
Przygotowane mieszaniny badano przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego *DSC 204 F1 Phoenix* firmy *Netsch*. Próbkę o ma-

sie 4–6 mg ogrzewano w aluminiowych naczynkach pomiarowych do 230°C i wygrzewano w tej temperaturze przez okres 5 minut w celu wymazania termicznej i mechanicznej historii polimerów. Stopienie materiału miało również na celu uzyskanie lepszego kontaktu badanej próbki z dnem tygielka. Następnie próbki schłodzono i powtórnie ogrzewano. Pomiary prowadzono w ochronnej atmosferze azotu stosując takie same szybkości ogrzewania i chłodzenia $V_h = V_c = 10$ K/min. Za temperaturę zeszklenia przyjęto środkowy punkt odcinka stycznego do nachylenia krzywej DSC drugiego cyklu ogrzewania, powstałego w wyniku przecięcia stycznych do linii podstawowych.

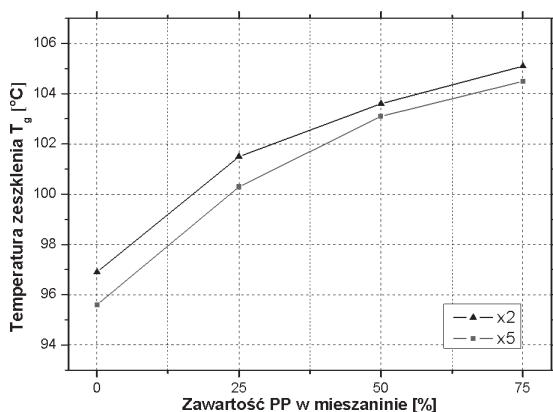
Badania termogravimetryczne (TG) wykonano w urządzeniu TG 209 F3 Tarsus firmy Netzsch w zakresie temperatur 30–550°C z przyrostem temperatury 15 K/min. Pomiar prowadzono w otwartych tyglach ceramicznych w atmosferze azotu.

Omówienie wyników badań

Na rys. 1 i 2 przedstawiono wpływ udziału PP na T_g polistyrenu. Rosnący udział polipropylenu powoduje przesunięcie T_g polistyrenu w kierunku wyższych temperatur. Po dwóch cyklach przetwórczych temperatura zeszklenia polistyrenu zmienia się od 96,9°C dla PS do 105,1°C dla mieszaniny PP/PS 75/25. Thirtha i współpracownicy [12] tłumaczą to zjawisko jako efekt naprężeń ściskających powstających na skutek zmniejszania się objętości polipropylenu w trakcie jego krystalizacji, która zachodzi w temperaturze wyższej od T_g polistyrenu. Teoria ta jest słuszna dla kompozycji, w których PS jest dobrze zdyspergowany w PP lub oba polimery stanowią dwie oddzielne fazy w układzie warstwowym. Największy wzrost temperatury zeszklenia polistyrenu obserwowany jest dla mieszaniny PP/PS 25/75. Zdyspergowane w polistyrenie domeny polipropylenu wyraźnie ograniczają ruchliwość segmentów makrocząsteczek PS, co skutkuje wzrostem T_g .



Rys. 1. Temperatura zeszklenia mieszanin PP/PS po 2 cyklach przetwórczych

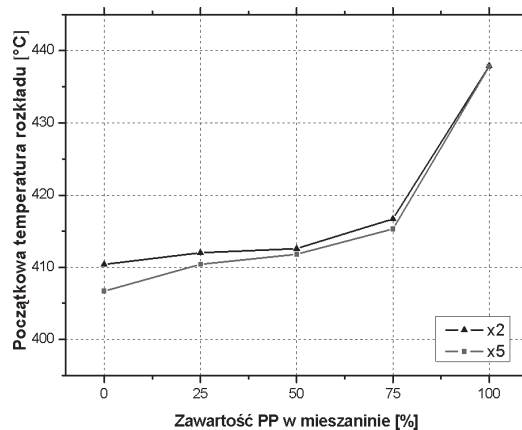


Rys. 2. Temperatura zeszklenia dla mieszanin PP/PS po 2 i 5 cyklach przetwórczych

Pięciokrotne przetwórstwo mieszanin polipropylenu z polistyrenem, niezależnie od ich składu, powoduje obniżenie temperatury zeszklenia polistyrenu (Rys. 2). W przypadku kompozycji PP/PS 75/25 temperatura zeszklenia PS zmniejszyła się o (0,6°C) w porównaniu do temperatury zeszklenia PS w mieszaninie poddanej dwukrotnej recyrkulacji. W przypadku samego polistyrenu różnica ta wynosi blisko 1,5°C. Zmiany temperatury zeszklenia w opisywanych mieszaninach skorelowane są ze zmianami właściwości reologicznych. Najwyraźniejsze różnice właściwości mieszanin PP/PS obserwowane są dla kompozycji o dużej zawartości polistyrenu [6, 7].

Opisane w pracach [6, 7] zmiany właściwości reologicznych mogą być związane ze zdecydowanie niższą stabilnością termiczną polistyrenu w porównaniu do polipropylenu.

Potwierdza to przedstawiona na rys. 3 zależność początkowej temperatury rozkładu (wyznaczona zgodnie z normą [13]) od składu mieszaniny. Proces degradacji polistyrenu rozpoczyna się w temp. ok. 30°C niższej niż polipropylenu. Każdy następny proces przetwarzania powoduje dalsze obniżenie początkowej temperatury rozkładu PS średnio o 1°C. Natomiast kolejne procesy przetwórstwa nie przyspieszają termicznej degradacji PP, dlatego układy o dużej zawartości tego polimeru charakteryzuje lepsza stabilność właściwości fizycznych.



Rys. 3. Początkowa temperatura rozkładu mieszanin PP/PS po 2 i 5 cyklach przetwórczych

Wnioski

Wielokrotne przetwórstwo mieszanin polipropylenu z polistyrenem prowadzi do stopniowego obniżania wartości temperatury zeszklenia PS, które wynika ze stopniowej jego degradacji. Z punktu widzenia możliwości aplikacyjnych najlepszymi właściwościami charakteryzują się kompozycje, w których polipropylen jest dominującym składnikiem układu. Wykazują one lepszą stabilność właściwości w funkcji krotności przetwórstwa.

LITERATURA

- [1] K. Piszczek, K. Skórczewska: Inż. Ap. Chem., 47, nr 5, 28 (2008).
- [2] A. Wąsicki, K. Piszczek: Chemik, nr 1, 16, (2003).
- [3] A. Shyichuk, K. Piszczek, J. Rokitnicka: Polimery nr 5, 382, (2006).
- [4] S. Zajchowski, J. Mirowski, J. Tomaszewska: Inż. Ap. Chem., 47, nr 5, 32, (2008).
- [5] S. Zajchowski, J. Ryszkowska: Polimery, nr 10, 754, (2009).
- [6] A. Kłodziński, P. Jakubowska: Czasopismo Techniczne, 1-M, Zeszyt 3, 157, (2009).
- [7] A. Kłodziński, P. Jakubowska, T. Sterzyński: Inż. Ap. Chem., 47, nr 5, 15, (2008).
- [8] Z. Horak, J. Kolarik, M. Sipek, V. Hynek, F. Vecerka: Journal of Applied Polymer Science, 69, 2615, (1998).
- [9] Halimatudahliana, H. Ismail, M. Nasir: Polymer Testing 21, 163, (2002).
- [10] W. Przygocki: Metody fizyczne badań polimerów, PWN, Warszawa 1990.
- [11] I. M. Kalogeras, W. Brostow: Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 47, 80, (2009).
- [12] V. Thirtha, R. Lehman, T. Nosker: Polymer Engineering and Science, 45, 1187 (2005).
- [13] PN-EN ISO 11358:2004 – Tworzywa sztuczne – Termogravimetria (TG) polimerów – Zasady ogólne.