

MECHANIKA

CZASOPISMO TECHNICZNE
TECHNICAL TRANSACTIONS
MECHANICS

WYDAWNICTWO
POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

1-M/2009
ZESZYT 3
ROK 106
ISSUE 3
YEAR 106

ARTUR KOŚCIUSZKO*, PAULINA JAKUBOWSKA, ARKADIUSZ KŁOZIŃSKI**,
TOMASZ STERZYŃSKI***

KALORYMETRYCZNA OCENA WPŁYWU POLISTYRENU NA KRYSTALIZACJĘ POLIPROPYLENU

THE CALORIMETRIC STUDIES OF AN INFLUENCE OF POLYSTYRENE ADDITION ON THE POLYPROPYLENE CRYSTALLIZATION

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki kalorymetrycznej oceny wpływu polistyrenu na krystalizację polipropylenu. W badaniach zastosowano mieszaninę PP/PS (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100) pięciokrotnie przetwarzaną, dla której wyznaczono krzywe DSC oraz TG. Stwierdzono istotny wpływ PS na krystalizację PP zarówno w funkcji składu mieszaniny, jak i krotności przetworstwa.

Słowa kluczowe: mieszaniny polimerowe, recykling, DSC, TG

Abstract

The calorimetric studies of an influence of polystyrene addition on the polypropylene crystallization are presented in this paper. The multiple recycled (5 times) PP/PS blends (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100) were investigated by means of DSC and TG methods, and the corresponding curves were determined. It was found that both, the blend composition and the multiple reprocessing has a significant influence on the crystallization of polypropylene at the presence of an amorphous polystyrene.

Keywords: polymer blends, recycling, DSC, TG

* Mgr inż. Artur Kościuszko, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz.

** Dr inż. Paulina Jakubowska, dr inż. Arkadiusz Kłodziński, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska.

*** Prof. dr hab. inż. Tomasz Sterzyński, Instytut Technologii Materiałów, Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, Politechnika Poznańska.

1. Wprowadzenie

Przeważającą część odpadów komunalnych stanowią poliolefiny, obok których często spotyka się odpady polistyrenowe (PS). Ponieważ ich segregacja stwarza pewne problemy techniczne interesująca jest możliwość ich jednoczesnego przetwórstwa. O ile właściwości reologiczne [1] oraz mechaniczne [2] mieszanin PP/PS nie ulegają znaczącym zmianom w funkcji krotności przetwórstwa, interesująca jest ocena oddziaływania polistyrenu na krystalizację polipropylenu w tego typu mieszaninach, poddanych wielokrotnemu przetwórstwu. Dlatego też kalorymetryczna ocena wpływu polistyrenu na krystalizację polipropylenu, po pięciokrotnym przetwórstwie, stała się przedmiotem niniejszej pracy.

2. Charakterystyka badanych materiałów

Jako materiał badawczy zastosowano polipropylen Moplen HP456J (*Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o.*) oraz polistyren Polystyrol 495F (*BASF*). Mieszanki polimerów w stosunkach wagowych PP/PS: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100, zostały wytworzone przy użyciu linii wylączarskiej [1]. Mieszaninę polimerów w postaci granulatu, po wysuszeniu (2h, 110°C), poddano pięciokrotnemu przetwórstwu. Temperatura głowicy wynosiła 230°C.

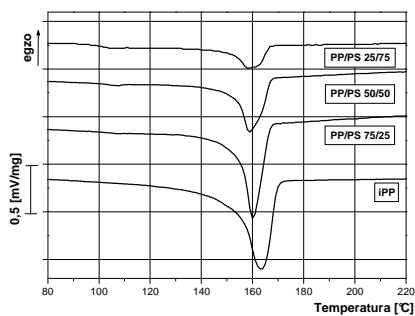
3. Metodyka badań

Badania DSC. Do pomiarów DSC zastosowano aparat Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Badania wykonano w atmosferze azotu zgodnie z następującym programem temperaturowym: ogrzewanie do 230°C z szybkością 10°C/min, wygrzewanie (5 min), chłodzenie z szybkością 10°C/min. Procedurę tę prowadzono dwukrotnie.

Badania TG. Badania termogravimetryczne wykonano przy użyciu aparatu Netzsch TG 209 F3 Tarsus. Pomiar prowadzono w temperaturze od 30 do 550°C z szybkością 15°C/min. Pomiar prowadzono w atmosferze azotu w otwartych tyglach z Al₂O₃.

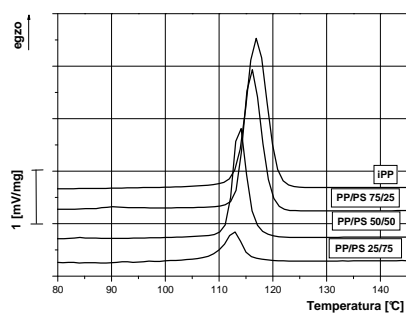
4. Wyniki i omówienie badań

Na przedstawionych termogramach DSC (rys. 1), uzyskanych podczas drugiego cyklu ogrzewania, zaobserwować można nieznaczne obniżenie temperatury topnienia (T_m) wraz ze zwiększeniem stężenia fazy amorficznej [3], od 163,4°C dla PP do 158,8°C dla mieszaniny PP/PS 25/75. Widoczna jest także zmiana kształtu piku endotermicznego dla układu PP/PS 50/50, która jest znacznie wyraźniejsza dla mieszaniny PP/PS 25/75.



Rys. 1. Krzywe topnienia PP oraz mieszanin PP/PS po 5 cyklu przetwórczym

Fig. 1. Melting curve of PP and PP/PS blend after reprocessing



Rys. 2. Krzywa krystalizacji PP oraz mieszanin PP/PS po 5 cyklu przetwórczym

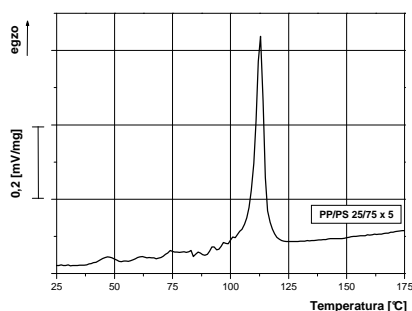
Fig. 2. Crystallization curve of PP and PP/PS blend after reprocessing

Obserwowane obniżenie T_m fazy krystalicznej PP w mieszaninie PP/PS wyjaśnić można efektem rozcieńczenia polipropylenu amorficznym polistyrenem, który prowadzi do wzrostu oddziaływania na granicy pomiędzy dwoma komponentami [4].

W wyniku wzrostu zawartości polistyrenu w mieszaninach, obniża się także temperatura krystalizacji (T_c) (rys. 2), co pozwala wykluczyć heteronukleacyjny wpływ polistyrenu na krystalizację PP, sugerowany przez Wenig'a [3]. Wyraźne obniżenie T_c o 3°C obserwowane jest dla PP/PS 50/50. Dowodzi to, iż oddziaływania międzyfazowe wyraźnie wpływają na proces krystalizacji polipropylenu. Zmniejszanie się wielkości domen polipropylenowych wywołane przetwórstwem, powoduje wzrost stosunku powierzchni międzyfazowej do objętości domen, co utrudnia krystalizację PP. Zjawisko to nazywane jest efektem Gibbsa-Thomsona [5]. Zmniejszenie T_c o 3°C dla mieszaniny PP/PS 50/50, a także zmiana kształtu pików endotermicznych może sugerować wystąpienie w materiale o tym składzie, stref nieciągłości lub współistnienie dwóch faz ciągłych [6].

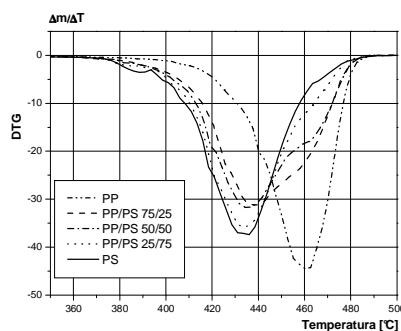
Na krzywej krystalizacji mieszaniny PP/PS 25/75 (rys. 3), widoczne są zaburzenia, występujące w temperaturach niższych niż główny pik egzotermiczny, których nie zaobserwowano w mieszaninie po 2 cyklach przetwórczych. Są one charakterystyczne dla układów, w których polipropylen występuje w postaci niewielkich domen, dobrze zdyspergowanych w polistyrenie [7]. Wydłużenie czasu krystalizacji polipropylenu związane jest z opóźnioną nukleacją homogeniczną występującą w bardzo małych domenach, nie posiadających heterogenicznych załączków krystalizacji [8].

Stwierdzono również, że różnice wartości temperatury przejść fazowych oraz kształtów pików endo- i egzotermicznych w układach PP/PS, obserwowane dla wzrastającej zawartości fazy amorficznej, znajdują swoje odzwierciedlenie w zmianach właściwości reologicznych [1, 9].



Rys. 3. Krzywa krystalizacji mieszaniny PP/PS 25/75 po 5 cyklu przetwórczym

Fig. 3. Crystallization curve of PP/PS 25/75 blend after reprocessing



Rys. 4. Krzywe DTG PP, PS oraz mieszanin PP/PS po 5 cyklu przetwórczym

Fig. 4. DTG curves of PP, PS and PP/PS blends after reprocessing

Zaobserwowano ponadto, że po przekroczeniu granicznej wartości stężenia PS w mieszaninie, które wynosi 60% wagowych, polimer ten stanowi fazę ciągłą [9].

Na rysunku 4 przedstawiającym krzywe rozkładu DTG mieszanin PP/PS wyraźnie widoczne jest nakładanie się na siebie dwóch składowych pochodzących od odrębnych komponentów, co wskazuje na niejednorodność mieszaniny. Niemniej, brak dwóch wyraźnych oddzielnych pików wskazuje na zbliżone temperatury rozkładu, jak również na stosunkowo duży stopień zdyspersgowania obu polimerów, niezależnie od układu osnowa-faza zdyspersgowana. Zaobserwowano ponadto, iż bez względu na skład mieszanin, polistyren, który posiada niższą temperaturę degradacji jest dominującym komponentem w układzie, przyspieszając rozkład całego materiału. Krzywe degradacji mieszaniny PP/PS mają przebieg zbliżony do krzywej degradacji polistyrenu, natomiast piki degradacji PP są bardzo słabo wykształcone.

5. Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że wyraźny i dominujący wpływ na proces krystalizacji PP w układzie PP/PS mają oddziaływania międzyfazowe (efekt Gibbsa-Thomsona) oraz efekt rozcieńczania PP amorficznym PS. Zaobserwowano również, że po przekroczeniu granicznej wartości 60% wag. PS w mieszaninie, polimer ten stanowi fazę ciągłą układu. Otrzymane wyniki badań wykazały, że PS w mieszaninie PP/PS stanowi dominujący komponent przyspieszający rozkład całego układu.

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

Literatura

- [1] Kloziński A., Jakubowska P., Sterzyński T., Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 2008, 5, 15.
- [2] Kloziński A., Jakubowska P., Seminarium Tworzywa Sztuczne w Budowie Maszyn, Kraków, 28-30 września 2009.
- [3] Wenig W., Fiedel H.-W., Scholl A., Colloid and Polymer Science 1990, 268, 528.
- [4] Mucha M., Colloid & Polymer 1986, 264, 859.
- [5] Hudson J. B., Surface Science (Butterworth, Boston, Massachusetts, 1992)
- [6] Halimatudahliana, Ismal H, Nasir M., Polymer Testing 2002, 21, 263.
- [7] Benderly D., Siegmann A., Narkis M., Journal of Materials Science Letters 1996, 15, 1349.
- [8] Lotz B., Wittman J.C., J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1986, 24, 1559.
- [9] Boratyńska M., Sterzyński T., Materiały Polimerowe, Poraj, 2008.