https://doi.org/10.62753/ctp.2001.26.2.2

Regina Jeziórska[1]
Instytut Chemii Przemysłowej, Zakład Polimerów Konstrukcyjnych i Specjalnych, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

KOMPOZYTY Z SUROWCÓW WTÓRNYCH PET JAKO NOWE TWORZYWA KONSTRUKCYJNE

Metodą reaktywnego wytłaczania, z udziałem związku małocząsteczkowego - oksazoliny, opracowano z surowców wtórnych PET nowe tworzywa konstrukcyjne. Morfologię opracowanych gatunków badano elektronowym mikroskopem skaningowym (SEM); wartości temperatury zeszklenia, topnienia i krystalizacji oznaczano metodą różnicowej analizy termicznej za pomocą mikrokalorymetru skaningowego (DSC). Scharakteryzowano wpływ składu kompozytów na właściwości mechaniczne przy rozciąganiu i zginaniu, udarność (Charpy), wskaźnik szybkości płynięcia (MFR), lepkość istotną (IV). Analiza mikrofotografii SEM przełomów wykazała, w odróżnieniu od wyników badań metodą DSC, że mieszaniny charakteryzują się jednorodną strukturą semikrystaliczną.

PET SCRAP COMPOSITES - NEW ENGINEERING POLYMERS

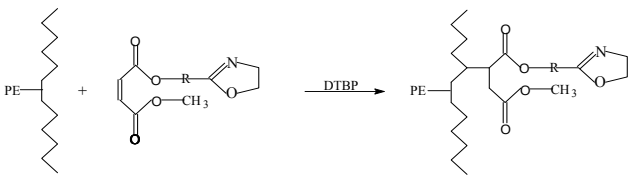
Structural phases and blends properties of unfilled and filled with glass fiber, combination of glass fiber with glass ball or mica PET scrap/oxazoline functionalised LDPE blends have been investigated in a chemical modification involving reactive extrusion with a ricinoloxazoline maleinate. The interfacial reaction between oxazoline groups in oxazoline grafted LDPE and PET scrap were studied by the differential scanning calorimetry (DSC) and the scanning electron microscopy (SEM). The phase morphology of the blends was of semicrystalline type according to SEM results (Fig. 1). The most important effects of glass reinforcement are better thermal properties together with higher strength (tensile and flexural) and stiffness (flexural modulus) which indicate many potential applications (Tab. 2). Mica offer high rigidity, low thermal expansion, reduced flammability, increased heat distortion temperature (Tab. 3). The reactive extrusion combined with reinforcing provides a possibility to produce a variety of new high-impact composites by varying the type and concentration of the filler. Cost reduction opportunities of the recipes by using PET waste have also been explored.

WSTĘP

Opracowana w Instytucie Chemii Przemysłowej technologia recyklingu surowców wtórnych PET metodą reaktywnego wytłaczania z udziałem związku małocząsteczkowego - oksazoliny - umożliwia otrzymywanie materiałów polimerowych nowej generacji o cennych właściwościach użytkowych [1-6]. Recykling według tej metody prowadzi się w dwuślimakowej wytłaczarce-reaktorze jedno- lub dwuetapowo. W procesie jednoetapowym odpady lub zużyte wyroby PET - w postaci płatków - szczepi się pochodnymi 2-oksazoliny i jednocześnie wprowadza napełniacze, np. włókno szklane (WS), zespół napełniaczy, np. włókno szklane/kulki szklane (WS/KS) lub mikę (M). Natomiast w procesie dwuetapowym, w pierwszym etapie, szczepi się polietylen małej gęstości (LDPE) lub polipropylen (PP) pochodnymi 2-oksazoliny w obecności nadtlenku organicznego (równanie (1)). Następnie w drugim etapie, zaszczepiony reaktywny polietylen (R-PE) lub polipropylen (R-PP) sprzęga się w stanie stopionym z surowcami wtórnymi PET (równanie (2)). W etapie tym wprowadza się jednocześnie napełniacze. Reakcje chemiczne zachodzące w procesie reaktywnego wytłaczania prowadzone są w sposób ciągły bez wydzielania odpadowych produktów ciekłych i gazowych, a otrzymany polimer w postaci granulatu nadaje się do przetwarzania metodą wtryskiwania.

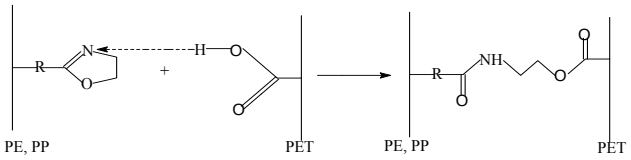
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Prace badawcze wykonano na linii pilotowo-doświadczalnej wyposażonej w dwuślimakową wytłaczarkę ZE-25x33D firmy Berstorff. W czasie wytłaczania utrzymywano stałą temperaturę głowicy oraz stref grzejnych. Stosowano temperatury typowe dla przetwarzanych polimerów. Szybkość obrotów ślimaków była stała i tak dobierana, aby czas przebywania składników (reagentów) w cylindrze wytłaczarki wynosił 3 minuty.



Równanie 1

[1] dr inż.



Równanie 2

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

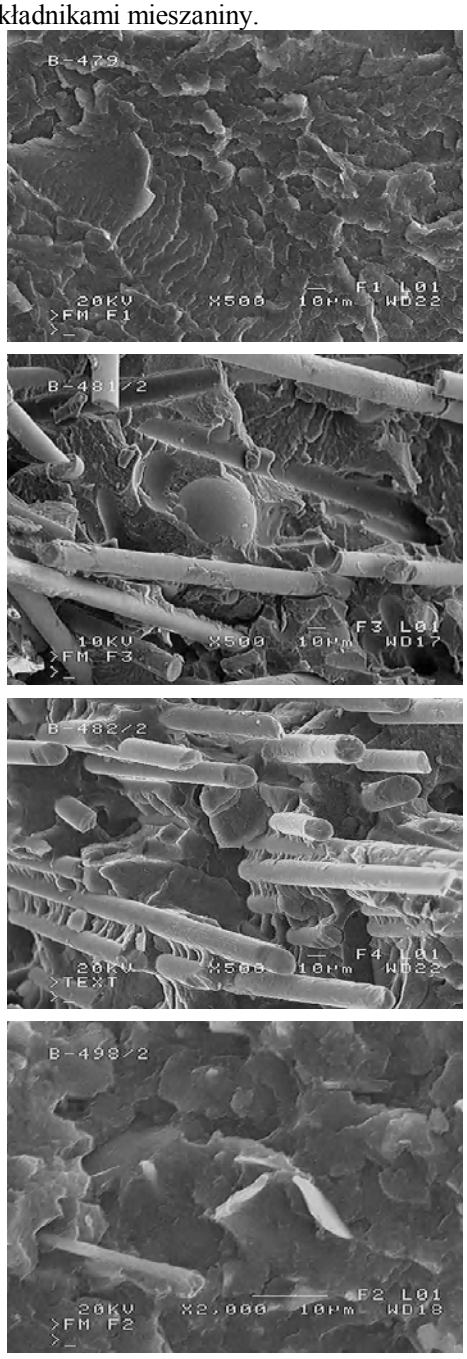
Przedstawione w tabeli 1 wyniki badań metodą DSC mieszanin PET/R-PE wskazują na ich heterogeniczną strukturę. Zaobserwowano brak występowania temperatury zeszklenia (T_g), charakterystycznej dla PET, oraz znaczny wzrost temperatury krystalizacji fazy poliestrowej (T_{c2}), co może świadczyć o zajściu reakcji chemicznych w mieszaninie. Widoczne są dwa zakresy topnienia T_{m1} i T_{m2}. Występowanie dwóch temperatur topnienia świadczy o strukturze dwufazowej mieszanin. Zakres niskotemperaturowy (T_{m1}) związany jest z topnieniem częściowo wykrystalizowanych obszarów polietylenowych, natomiast w podwyższonych temperaturach występują efekty endotermiczne związane z topnieniem fazy poliestrowej. Potwierdzeniem struktury dwufazowej mieszanin jest również występowanie dwóch temperatur krystalizacji: T_{c1} związanej z krystalizacją obszarów poliolefinowych i T_{c2} typowej dla krystalizacji fazy poliestrowej.

TABELA 1. **Właściwości termiczne kompozytów PET/R-PE/WS**
TABLE 1. **Thermal properties of PET/R-PE/GF composites**

PET/ R-PE/WS	T_g (°C)	T_{m1} (ΔH_{m1}) (°C) (J/g)	T_{c1} (ΔH_{c1}) (°C) (J/g)	T_{m2} (ΔH_{m2}) (°C) (J/g)	T_{c2} (ΔH_{c2}) (°C) (J/g)
100/0/0	82	-	-	148, 250* (53,4)	161 (30,0)
0/100/0	-	49, 93, 113 (135,0)	101, 63 (128,2)	-	-
90/10/0	-	113 (187,4)	98, 57 (96,5)	149, 251 (39,9)	194 (44,0)
85/15/0	-	112 (164,4)	99, 56 (83,3)	251 (43,7)	193 (47,7)
67.5/7.5/25	-	111 (87,7)	97, 54 (60,4)	146, 253 (35,9)	200 (47,6)
58.5/6.5/35	-	111 (80,1)	96, 58 (50,7)	150, 253 (35,8)	202 (47,6)

* - główny efekt podkreślono

Natomiast obserwacje mikroskopowe przełomów próbek przeprowadzone metodą SEM wykazują jednorodność struktury. Przedstawione na rysunku 1 mikrofotografie są charakterystyczne dla polimerów semikrystalicznych. Kompatybilność składników mieszaniny jest tak duża, że w warunkach badania nie uwidacznia się struktura heterofazowa. Zdyspergowane polimery mogą tworzyć wzajemnie przenikające się mikrofazy. Makro- i mikrofazowa jednorodność próbek występuje również w przypadku dużej gęstości powiązań chemicznych między składnikami mieszaniny.



Rys. 1. Mikrofotografie SEM przełomów próbek: a) PET85/R-PE15, b) 40% WS, c) 40% WS/KS, d) 20% M

Fig. 1. SEM photomicrographs of the investigated blends: a) PET85/R-PE15, b) 40% GF, c) 40% GF/GB, d) 20% M

Badania właściwości wytrzymałościowych podczas rozciągania i zginania są źródłem informacji o cechach konstrukcyjnych tworzyw. Wiadomo, że z powodu braku współmieszalności składników mieszanin polimerów następuje pogorszenie naprężenia zrywającego i udarności, natomiast w warunkach korzystnych oddziaływań międzyfazowych występuje addytywność lub synergizm tych właściwości. Udział R-PE zaszczepionego pochodnymi 2-oksazoliny, jak wynika z tabeli 2, ma wyraźny wpływ na podstawowe właściwości PET. W

wyniku modyfikacji chemicznej rośnie naprężenie zrywające, wydłużenie przy zerwaniu oraz znacznie udarność. Ma to duże znaczenie w czasie eksploatacji kształtek użytkowych poddanych zmiennym obciążeniom. Modyfikacja chemiczna usuwa zatem podstawową wadę PET, tj. kruchość. Niska udarność ogranicza bowiem znacznie zakres stosowania polimeru. Zmniejszenie modułu sprężystości przy zginaniu jest wynikiem zaburzenia struktury krystalicznej. Zmniejszenie wskaź-nika szybkości płynięcia MFR można interpretować zmianą oddziaływań międzycząsteczkowych lub wzros-tem ciężaru cząsteczkowego.

Wiadomo, że włókno szklane powoduje znaczny wzrost sztywności i wytrzymałości materiału, ale jednocześnie powierzchnia wyrobu nieznacznie matowieje. Natomiast kulki szklane umożliwiają otrzymanie powierzchni o wysokim połysku, przy niewielkim obniżeniu właściwości mechanicznych. Dlatego połączono cechy obu napełniaczy w celu uzyskania odpowiednich właściwości. Właściwości mechaniczne produktów napełnionych włóknem szklanym i zespołem napełniaczy włókno szklane/kulki szklane przedstawia tabela 2. Włókno szklane spowodowało przede wszystkim wzrost wytrzymałości (przy rozciąganiu i zginaniu) oraz sztywności (moduł sprężystości przy zginaniu). Wraz ze wzrostem sztywności rośnie trwałość kształtów w podwyższonej temperaturze (temperatura ugięcia) i udarność z karbem, wydłużenie natomiast maleje. Zmiany te spowodowane są silnym wpływem włókna szklanego na kinetykę i termodynamikę krystalizacji.

TABELA 2. **Właściwości mieszanin PET/R-PE w zależności od zawartości napełniacza szklanego**

TABLE 2. **Properties of PET/R-PE blends vs. glass filler percentage**

Właściwości	R-PE, %			WS, %			WS/KS, %		
	0	10	15	25	35	40	30/5	35/5	40/5
Naprężenie przy zerwaniu, MPa	40	50	52	123	131	132	110	121	119
Wydłużenie przy zerwaniu, %	1,8	3,4	4,8	3,5	2,9	2,7	2,8	3,0	2,4
Wytrzymałość na zginanie, MPa	76	71	63	182	224	199	167	176	173
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	3150	2340	2150	8060	11 400	10 950	10 800	11 080	12 090
Udarność z karbem (Charpy), kJ/m^2	2,5	8,5	12,6	7,6	9,0	8,0	6,1	6,1	6,4
HDT, ^{o}C	82	79	76	194	205	205	210	210	210
MFR, g/10 min	2,8	2,6	1,7	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7
IV, dl/g	0,66	0,72	0,74	0,76	0,78	0,80	0,78	0,78	0,80

Zgodnie z przewidywaniami, kompozyty napełnione zespołem napełniaczy włókno szklane/kulki szklane charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną i sztywnością, wysoką udarnością, dużą stabilnością kształtu w warunkach oddziaływania ciepła (HDT = = 210^{o}C), a także wysokim połyskiem powierzchni. Kulki szklane nieznacznie obniżają wytrzymałość mechaniczną i udarność, ale jednocześnie powodują wzrost HDT. Ich wpływ na wartość wydłużenia do zerwania jest również niewielki. Niewątpliwie - oprócz dobrych właściwości mechanicznych - największą zaletą stosowania zespołu napełniaczy szklanych w postaci krótkiego włókna i kulek jest wysoki połysk powierzchni wyrobu.

Mika należy do szerokiej grupy napełniaczy mineralnych - glinokrzemianów. Zaletą miki, wynikającą z blaszkowatego kształtu, jest efekt wzmocnienia w dwóch kierunkach, a nie tylko w jednym jak w przypadku napełniaczy włóknistych. Ponadto jest tańsza od włókna szklanego i posiada dwukrotnie większy moduł [7].

Zgodnie z przewidywaniami, kompozyty napełnione miką charakteryzują się większą sztywnością i stabilnością kształtu w warunkach oddziaływania ciepła, a także wysokim połyskiem powierzchni. Wytrzymałość na zginanie maleje ze wzrostem zawartości napełniacza, jednocześnie moduł sprężystości rośnie. Dla napełniacza o wysokim module ($1{,}72 \cdot 10^6$), do jakich należy mika, jest to typowy efekt. Mika obniża wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie i niestety udarność, ale jednocześnie powoduje wzrost temperatury mięknienia Vicata (tab. 3), która używana jest do wyznaczenia maksymalnej krótkotrwałej temperatury użytkowania materiału. Znaczący wzrost temperatury mięknienia jest typowy dla napełniacza charakteryzującego się wysokim modułem i stabilnością termiczną. Mika wydatnie zmniejsza szybkość palenia. Pomimo mniejszej udarności daje alternatywne rozwiązanie w otrzymywaniu kompozytów o dobrych właściwościach mechanicznych, przy jednocześnie niższej cenie i zmniejszonej palności.

TABELA 3. **Właściwości mieszanin PET/R-PE napełnionych miką**

TABLE 3. **Properties of PET/R-PE blends filled with mica**

Właściwości	Jednostka	Zawartość miki, %			
		0	10	20	30
Naprężenie przy zerwaniu	MPa	52	47	44	34
Wydłużenie do zerwania	%	4,8	3,8	2,4	1,6
Wytrzymałość na zginanie	MPa	63	57	58	60
Moduł sprężystości przy zginaniu	MPa	2150	3000	3600	4000
Udarność (Charpy)	kJ/m^2	47	30	25	20
Udarność z karbem (Charpy)	kJ/m^2	12,0	6,0	5,0	3,7
Twardość HK	MPa	52	58	88	90
Temperatura topnienia	^{o}C	251	250	253	254
Temperatura HDT (1,8 MPa)	^{o}C	76	88	90	90
Temperatura mięknienia Vicata$^{*)}$	^{o}C	180	>210	>210	>210
Wskaźnik tlenowy	%	20	24	25	26
Palność	-	FH-3	FH-2	FH-1	FH-1

*) - obciążenie 10 N

TABELA 4. **Porównanie właściwości handlowych gatunków PA i PC napełnionych włóknem szklanym z gatunkiem opracowanym na bazie surowców wtórnych PET**

TABLE 4. **Properties of commercial glass fibre filled PA and PC compared with grade obtained with PET waste**

Właściwości	Metoda	Jednostka	PET	PA*)	PC
Naprężenie przy zerwaniu	PN-EN ISO 527-1	MPa	130	110	120
Wydłużenie przy zerwaniu	PN-EN ISO 527-1	%	2,9	-	2,0
Wytrzymałość na zginanie	ISO 178	MPa	225	120	-
Moduł sprężystości przy zginaniu	ISO 178	MPa	11 400	4300	10 000
Udarność (Charpy)	ISO 179/1eA	kJ/m^2	47	50	50
Udarność z karbem (Charpy)	ISO 179/1eA	kJ/m^2	9	15	12
Temperatura HDT (1,8 MPa)	ISO 75	^{o}C	>200	200	140
Palność	UL 94		V2	V2	V1
Chłonność wilgoci	ISO 62	%	0,04	2,3	0,11
Liniowy skurcz w formie w kierunku płynięcia	ISO 294/EMS	%	0,2÷0,5	-	0,3÷0,5

*) właściwości podano w stanie klimatyzowanym, tzn. w warunkach, w jakich kształtki pracują

PET nowej generacji jest tworzywem konkurencyjnym w stosunku do wielu napełnionych tworzyw konstrukcyjnych (np.: PA, PC), ponieważ posiada właściwości porównywalne, a niektóre lepsze (praktycznie brak chłonności wilgoci, wyższa temperatura HDT), przy jednocześnie znacznie niższej cenie, wynikającej z zastosowania surowców wtórnych (tab. 4).

Ze względu na odporność na wiele czynników chemicznych, wpływy atmosferyczne i korozję naprężeniową PET z surowców wtórnych, podobnie jak czysty polimer, może być stosowany na wyroby pracujące w warunkach uciążliwych, w których nie sprawdzają się inne materiały. Opracowane gatunki są szczególnie zalecane do zastosowań, w których niedopuszczalne są zmiany wymiarów, spowodowane absorpcją wilgoci oraz wysoką temperaturą. Tworzywo to może być surowcem podstawowym w przemyśle maszynowym, motoryzacyjnym, elektrotechnicznym, elektromaszynowym, artykułów gospodarstwa domowego i elektronice.

LITERATURA

[1] Zgłoszenie Pat. P-313549 (1996).
[2] Zgłoszenie Pat. P-314409 (1996).
[3] Jeziórska R., Effect of reactive extrusion with an oxazoline derivative on the properties and structure of unfilled and glass fiber reinforced recycled poly(ethylene terephthalate), ICRI Annu. Rep.'99, 2000, 72-78.
[4] Jeziórska R., Wielgosz Z., The effect of reactive extrusion with oxazoline derivates on the properties and structure of unfilled and filled recycled poly(ethylene terephthalate), Mat. Konf. Polymerwerkstoffe 2000, Halle 2000, 321-324.
[5] Jeziórska R., PET z surowców wtórnych, Rynek Chemiczny 2000, 9, 83-85.
[6] Jeziórska R., PET Recykling, Plastics Review 2000, 1, 40-41.
[7] Woodhams R.T., Xanthos M., Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics, Van Nostrand, New York 1984, 383.

Recenzent
Ludomir Ślusarski