

BOGUSŁAW KRÓLIKOWSKI

Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych „Metalchem”  
ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń  
e-mail: b.krolikowski@ipts.pl

## Wpływ rozdrabniania poli(tereftalanu etylenu) i polietylenu na właściwości mechaniczne oraz termiczne kompozycji polimerowych

**Streszczenie** — Przeprowadzono badania porównawcze wpływu rozdrabniania granulatów poli(tereftalanu etylenu) (PET) i polietylenu małej gęstości (PE-LD) na szereg właściwości zarówno mieszanin obydwu polimerów w przedziale do 15 % mas. zawartości fazy rozproszonej, jak i indywidualnych składowych polimerów. Metodą DSC scharakteryzowano wartości ich temperatury topnienia ( $T_m$ ), temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) oraz stopień krystaliczności ( $X$ ), metoda IR posłużyła do oceny budowy chemicznej, a morfologię scharakteryzowano metodą SEM. Ponadto określono właściwości mechaniczne próbek (wytrzymałość i wydłużenie względne przy rozciąganiu, moduł sprężystości, udarność z karbem — tabele 6 i 7). Ustalono, że rozdrabnianie w istotny sposób wpływa na budowę chemiczną oraz właściwości mechaniczne, przy czym z reguły następuje polepszenie tych ostatnich.

**Słowa kluczowe:** polietylen, poli(tereftalan etylenu), mieszaniny, rozdrabnianie, przemiany fazowe, budowa chemiczna, właściwości mechaniczne.

EFFECT OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) AND POLYETHYLENE COMMINUTION ON THE MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITIONS

**Summary** — Comparative study has been done on the effect of comminution of poly(ethylene terephthalate) (PET) and low density polyethylene (PE-LD) granulated products (NRG—not comminuted granulates, RG—comminuted granulates) on the properties of these polymers blends (in the range up to 15 wt. % of disperse phase) as well as individual polymers. The values of melting point ( $T_m$ ), glass transition temperature ( $T_g$ ) and crystallinity degree ( $X$ ) of the polymers (Table 2—5, Fig. 2—5) were characterized by DSC method. The chemical structure (Fig. 6—9) was evaluated by IR method while morphology was characterized by SEM method. Additionally, the mechanical properties of samples (tensile strength and elongation, Young's modulus, notched impact strength — Table 6 and 7) were determined. It has been found that comminution significantly influence the chemical structure and mechanical properties. It is the rule the mechanical properties improve.

**Key words:** polyethylene, poly(ethylene terephthalate), blends, comminution, phase transitions, chemical structure, mechanical properties.

Materiały stałe o odpowiednim stopniu rozdrobnienia stosowane do fizycznej modyfikacji tworzyw polimerowych to przede wszystkim napełniacze funkcyjne lub obciążniki (ekstendery). Substancje napełniające (wzmacniające) mogą być pochodzenia organicznego albo nieorganicznego (np. montmorylonity, bentonity) i mogą mieć charakter włóknisty (np. celuloza, skrobia) lub proszkowy, a także postać kulek. Znane i wykorzystywane są również mieszaniny wymienionych materiałów wzmacniających zwane napełniaczami hybrydowymi [1]. W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie napełniaczami rozdrobnionymi do wymiarów mikro- lub nawet nanometrów, a dotychczasowe badania dowodzą, że zastosowanie nanocząstek stwarza wiele rozmaitych nowych możliwości modyfikowania tworzyw polimerowych [1, 2].

Odrębnym zagadnieniem jest użycie w charakterze napełniacza drobnych cząstek tworzyw polimerowych

[3, 4], które mogą tworzyć z matrycą polimerową kompozycje niekompatybilne (termodynamicznie niemieszalne). Jakość uzyskanych w taki sposób kompozytów zmienia się zasadniczo wówczas, gdy substancje wyjściowe (faza ciągła i rozproszona lub tylko rozproszona) występują w dużym rozdrobnieniu (wymiar cząstek ok. 1  $\mu\text{m}$ ) [5]. Z literatury wiadomo, że zawartość polimerowej fazy rozproszonej wpływająca najkorzystniej na zmianę właściwości matrycy polimerowej mieści się w przedziale 3—15 % mas. [5—7].

Szacuje się, że obecnie ok. 30 % produkcji tworzyw sztucznych opiera się na mieszaninach składników polimerowych, a w dalszej perspektywie zdecydowana większość wyrobów z tworzyw będzie otrzymywana z polimerowych układów wieloskładnikowych. Rozwój istniejących technologii mieszania polimerów jest bowiem korzystniejszy pod względem ekonomicznym niż produkcja nowego polimeru [6].

Problemem jest również wtórne zagospodarowanie tworzyw. Ocenia się, że w ciągu roku, w Polsce powstaje obecnie ok. 1,3 mln ton odpadów tworzywowych, z czego ok. 0,45 mln ton pochodzi ze zużytych opakowań. Należy przy tym pamiętać, że ilości te sumują się z pozostałościami z lat ubiegłych [8].

Tabela 1 przedstawia dane dotyczące udziału (% mas.) poszczególnych rodzajów polimerów na krajowym rynku odzyskiwanych tworzyw wtórnych w latach 1994 i 2003 [8, 9].

**Tabela 1.** Zmiana udziału (% mas.) wybranych rodzajów polimerów na krajowym rynku tworzyw wtórnych w okresie 1994—2003 [8, 9]

**Tabela 1.** Part change (wt. %) of selected polymers types at domestic market of secondary plastics in the period 1994—2003 [8, 9]

Rodzaj tworzywa	1994 r.	2003 r.
PE-LD	67	42
PET	17	21
PP	6	20
PS	4	15
PVC i inne	6	2

Celem referowanej tu pracy było zbadanie wpływu rozdrabniania odpadowych tworzyw wtórnych na wybrane parametry fizykochemiczne i właściwości mechaniczne uzyskiwanych z ich udziałem materiałów polimerowych. Próbom poddano polimery, które w Polsce w masie użytkowych odpadów tworzywowych znajdują się statystycznie w największych ilościach i które mogą być stosowane we wzajemnej mieszaninie bądź jako matryca, bądź też jako faza rozproszona (napęlniacz). Są to polietylen małej gęstości (PE-LD) i poli(tereftalan etylenu) (PET). Dla porównania analogicznej ocenie poddano również pierwotne granulaty PE-LD i PET.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

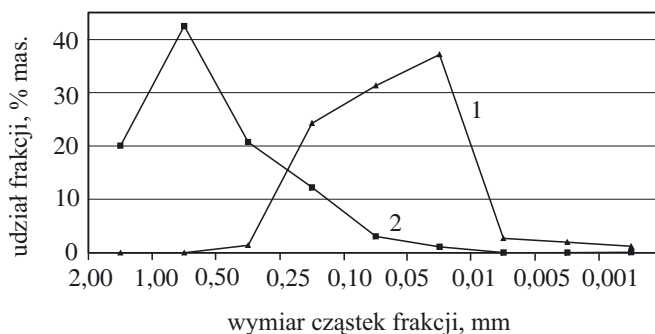
### Materiały

Do badań wybrano granulaty tworzyw powszechnie używane w przemyśle, mianowicie: krajowy PE-LD „GGNX 18-D003” ogólnego stosowania oraz krajowy PET „Elpet” („bottle grade”) używany do wytwarzania opakowań jednorazowego użytku do napojów.

### Przygotowanie próbek do badań

#### Rozdrabnianie

Granulaty rozdrabniano metodami zapewniającymi uzyskanie możliwie jak najmniejszych wymiarów ziarna. W przypadku PET wykorzystywano nożowy wysokoobrotowy młynek laboratoryjny typ WZ, produkcji Zakładu Badawczego Przemysłu Piekarskiego w Bydgoszczy, natomiast w odniesieniu do PE-LD zastosowa-



**Rys. 1.** Rozkład wymiarów cząstek rozdrabnianych tworzyw: 1 — PE-LD, 2 — PET

**Fig. 1.** Particle size distribution of comminuted polymers: 1 — PE-LD, 2 — PET

no nową technikę rozdrabniania tworzyw metodą proszkowania w stanie stałym z wykorzystaniem sił ścinających (SSSP — *Solid State Shear Pulverization*) za pomocą wyłaczarki jednoślindakowej W-19 „Brabender” [7, 10, 11].

Wykresy obrazujące rozkłady wymiarów cząstek rozdrabnianych tworzyw przedstawia rys. 1.

#### Formowanie próbek

Składy próbek dobrano tak, aby zawartość fazy rozproszonej w matrycy kompozycji nie przekraczała 15 % mas., mianowicie PE-LD/PET = 100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 15/85, 10/90, 5/95 i 0/100.

W celu uzyskania próbek do badań udarności i właściwości wytrzymałościowych przy rozciąganiu mieszano ze sobą w odpowiednim stosunku rozdrobnione granulaty (RG) polimerów w mieszalniku planetarnym „Brabender” i bezpośrednio po tym poddawano je formowaniu za pomocą wtryskarki tłokowej typu „Ray-Ran”.

Z mieszanych wyjściowych nierozdrobnionych granulatów (NRG) PE-LD i PET wyłaczano też przy użyciu wyłaczarki jednoślindakowej W-19 „Brabender” próbki taśmy szerokości 25 mm i grubości 1 mm. Z pociętych taśm wtryskiwano kształtki do dalszych porównawczych badań mechanicznych.

Temperatura wtryskiwania i wyłaczania wszystkich kompozycji wynosiła 270 °C — została ona dobrana do warunków przetwarzania trudniej uplastyczniającego się PET.

#### Metodyka badań

— Przebiegi temperaturowe DSC uzyskiwano przy użyciu kalorymetru „PL DSC” wg ISO 3146. Do analizy i interpretacji wyników wykorzystano wartości parametrów charakterystycznych (temperatura zeszklenia  $T_g$ , temperatura topnienia  $T_m$ , stopień krystaliczności  $X$ ).

— Zmiany wartości wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) badano za pomocą aparatu „Dynisco Melt Indexer 4000” wg ISO 1133, określając je w temperaturze

wskazanej w odniesieniu do danego polimeru (PE-LD — 190 °C, PET — 270 °C) w ciągu 10 min pod naciskiem 2,16 kg.

— Widma FTIR rejestrowano w zakresie 4000—400  $\text{cm}^{-1}$  stosując spektrofotometr FTIR „Spectrum 2000” firmy Perkin-Elmer (liczba skanów 300, rozdzielczość  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ , kalibracja na podstawie pasma 1603  $\text{cm}^{-1}$  folii styrenowej). Próbki cienkich folii polimerowych wytłaczanych z NRG mocowano w ramce aparatu. RG mające postać proszku pastylkowano z dodatkiem czystego spektralnie, bezwodnego KBr (w stosunku masowym 1:100), w temperaturze pokojowej.

— Morfologię powierzchni przełomu próbek oceniano metodą SEM za pomocą mikroskopu skaningowego „Semnovoscan 30” (powiększenie 1000 $\times$ , napięcie przyspieszające 15 kV). Próbki przełamano w ciekłym azocie w celu otrzymania ich niezniekształconego mechanicznie przekroju poprzecznego, po czym napyłano je cienką warstwą złota.

— Parametry wytrzymałościowe przy rozciąganiu oznaczano na stanowisku „TIRAtest 27025” wg PN-EN ISO 527 (szybkość trawersy  $v = 100 \text{ mm/min}$ ). Otrzymywane metodą wtryskiwania próbki do badań wycinano w prasie hydraulicznej wg PN-EN ISO 527-3: z mieszaniny RG — w kształcie wiosełek typu 1A, a z mieszaniny NRG — w kształcie wiosełek typu 5.

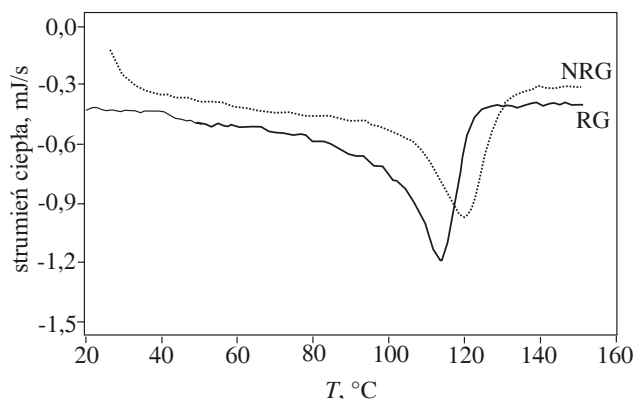
— Udarność z karbem wg Charpy’ego oznaczano przy użyciu młota udarowego (energia udaru 1 J) wg PN-EN ISO 179-1. Do oceny udarowości RG wykorzystano — wytworzone za pomocą wtryskarki „Ray-Ran” — beleczki 80  $\times$  10  $\times$  4 mm (typ 2), a w celu uzyskania próbek do badań z NRG wtryskarkę zasilano ścinkami (4  $\times$  3 cm) wytłoczonych taśm, otrzymanymi metodą cięcia nożycowego. Taki sposób cięcia nie naruszał struktury polimerów lub naruszał ją w stopniu jedynie nieistotnym.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Omawiane tu badania pozwoliły na stwierdzenie, że rozdrabnianie wpływa na zmianę wartości zarówno parametrów fizykochemicznych (wskaznika szybkości płynięcia, temperatury topnienia i temperatury przemiany szklistej) polimerów, jak i ich właściwości mechanicznych. Już nawet kilku- lub kilkunastosekundowe poddanie tworzywa działaniu urządzenia rozdrabniającego powoduje istotne zmiany wspomnianych wyżej cech. Obserwowane różnice są odzwierciedleniem zjawisk występujących podczas operacji rozdrabniania, m.in. degradacji polimeru, zmiany rozkładu ciężaru cząsteczkowego bądź rekryształizacji.

### Przemiany cieplne

Wynikające z termogramów DSC próbek NRG oraz RG polietylenu (rys. 2) wartości  $T_g$  i  $T_m$ , wyniki oznaczania entalpii topnienia ( $\Delta H_m$ ), a także liczbową ocenę



Rys. 2. Przebiegi temperaturowe DSC próbek NRG i RG polietylenu

Fig. 2. DSC temperature profiles of NGR and RG polyethylene

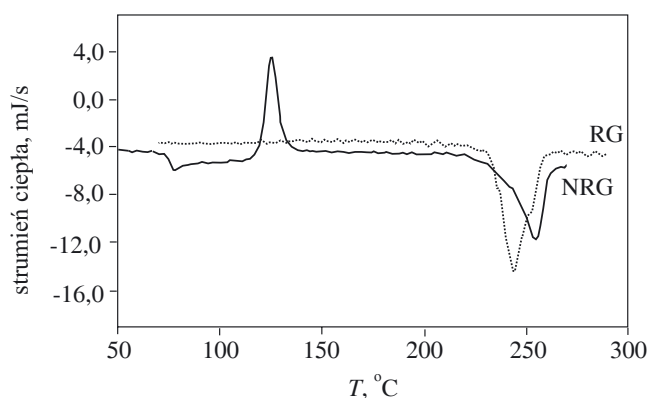
stopnia krystaliczności ( $X$ ) (odczywanego z termogramów rejestrowanych w innym przedziale temperatury niż zamieszczony w tekście) zamieszczono w tabeli 2. Duża różnica temperatury zeszklenia próbek nierozdrobnionych (75 °C) i rozdrobnionych (41 °C) może sugerować znaczne zróżnicowanie ich średnich ciężarów cząsteczkowych.

T a b e l a 2. Parametry przemiany szklistej i procesu topnienia oraz stopień krystaliczności PE

T a b l e 2. Parameters of glass transition, melting process and crystallinity degree of PE

Rodzaj próbki	$T_m$ , °C	$T_g$ , °C	$\Delta H_m$ , J/g	$X$ , %
NRG	118,4	74,6	84,3	14,0
RG	113,1	40,9	107,0	33,5

Średnia temperatura topnienia PE-LD w postaci próbek RG jest o 5 °C niższa niż  $T_m$  próbek NRG, natomiast  $\Delta H_m$  większa o ok. 25 % w porównaniu z entalpią topnienia nierozdrobnionych granulatów. Trzykrotny



Rys. 3. Przebiegi temperaturowe DSC próbek NRG i RG poli(tereftalanu etylenu)

Fig. 3. DSC temperature profiles of NGR and RG poly(ethylene terephthalate)

wzrost stopnia krystaliczności rozdrabnianych próbek PE w stosunku do pierwotnych wskazuje na fakt rekryształizacji materiału zachodzącej pod wpływem wytwarzającego się ciepła.

Analiza termogramów DSC nierozdrobnionego i rozdrobnionego granulatu poli(tereftalanu etylenu) (rys. 3) wykazała istotne różnice w ich przebiegu. Mianowicie, przemiany fazowe NRG są charakterystyczne dla polimeru amorficznego (bądź o niewysokim stopniu krystaliczności); obejmują one przejście szkliste, egzotermiczną krystalizację PET w temp. 124 °C oraz endotermę topnienia. Rozdrobniony PET wykazuje zaś na termogramach DSC jedynie endotermę topnienia, co dowodzi, że próbki te odznaczają się stosunkowo wysokim (ok. 32 %) stopniem krystaliczności. Obserwacje powyższe pozwalają na stwierdzenie, że w procesie rozdrabniania granulatu PET wydzielające się ciepło również prowadzi do rekryształizacji RG i przekształcenia go w polimer o stopniu krystaliczności także ok. 3-krotnie wyższym (tabela 3).

**T a b e l a 3.** Parametry przemiany szklistej i procesu topnienia oraz stopień krystaliczności PET

**T a b l e 3.** Parameters of glass transition, melting process and crystallinity degree of PET

Rodzaj próbki	$T_m$ , °C	$T_g$ , °C	$\Delta H_m$ , J/g	$X_c$ , %
NRG	254,9	76,3	37,3	10,7
RG	242,7	—	37,3	31,7

W obu omawianych przypadkach (PE i PET) ciepło pochodzące z tarcia zarówno wzajemnego, jak i z narzędziem rozdrabniającym powoduje dwuetapowe powstawanie frakcji polimeru o wyższym stopniu krystaliczności. Pierwszy etap tego procesu polega na wytworzeniu energii cieplnej ogrzewającej materiał, co umożliwia rekryształizację, a drugi etap to swobodne schładzanie, w wyniku którego następuje swobodne formowanie się fazy krystalicznej.

Zwiększenie udziału w polimerze fazy krystalicznej powoduje łatwiejsze płynięcie uplastycznionego materiału, przejawiające się wzrostem wartości MFR (tabela 4). Spostrzeżenia te są zgodne z doniesieniami literaturowymi [12, 13].

**T a b e l a 4.** Wartości wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) stopionych polimerów użytych w postaci NRG i RG

**T a b l e 4.** Melt flow rate (MFR) values of molten polymers used as a NRG or RG

Polimer		MFR, g/10 min
PE	NRG	0,30
	RG	0,35
PET	NRG	63,00
	RG	66,10

**T a b e l a 5.** Parametry charakterystycznych przejść fazowych wybranych mieszanin rozdrobnionych granulatów PE/PET

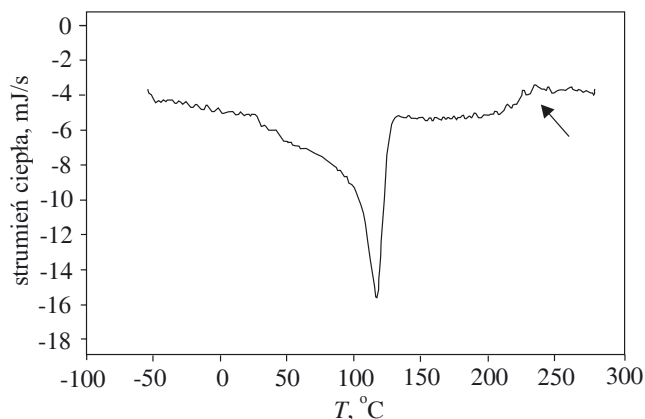
**T a b l e 5.** Parameters of characteristic phase transitions of selected blends of comminuted PE/PET granulated products

Próbki	Składnik	$T_g$ , °C	$T_m$ , °C	$\Delta H_m$ , J/g	$X_c$ , %
PE/PET-10	PE	34,0 <sup>*)</sup>	116,6 <sup>*)</sup>	81,8 <sup>**)</sup>	27,9 <sup>**)</sup>
	PET				
PET/PE-10	PET	71,6	250,6	22,4	18,9
	PE	34,4	113,0	41,0	14,0

<sup>\*)</sup> Nie ujawnia się na termogramie.

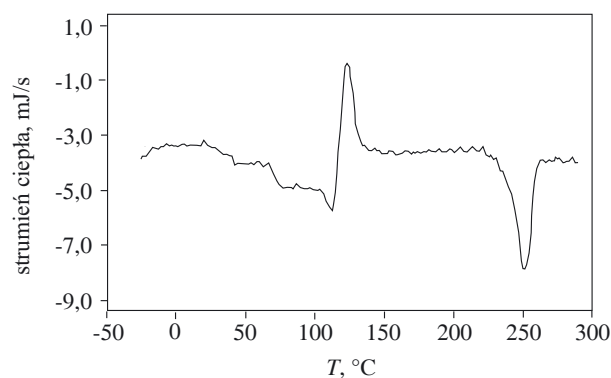
<sup>\*\*)</sup> Proces degradacji PE.

Analizie DSC poddano także mieszaniny polimerów, a odpowiednie parametry przejść fazowych zebrano w tabeli 5. Termogramy DSC (rys. 4 i 5) uwidaczniają charakterystyczne punkty — wartości temperatury topnienia PE (116,6 °C — rys. 4 i 113 °C — rys. 5) oraz temperatury topnienia PET (250,6 °C — rys. 5). W odniesieniu do próbki zawierającej 90 % PET (rys. 5) zauważalny jest pik temperatury przejścia szklistego PET (ok.



**Rys. 4.** Przebieg temperaturowy DSC kompozycji polimerowej PE/PET-10

**Fig. 4.** DSC temperature profile of PE/PET-10 polymeric composition



**Rys. 5.** Przebieg temperaturowy DSC kompozycji polimerowej PET/PE-10

**Fig. 5.** DSC temperature profile of PET/PE-10 polymeric composition

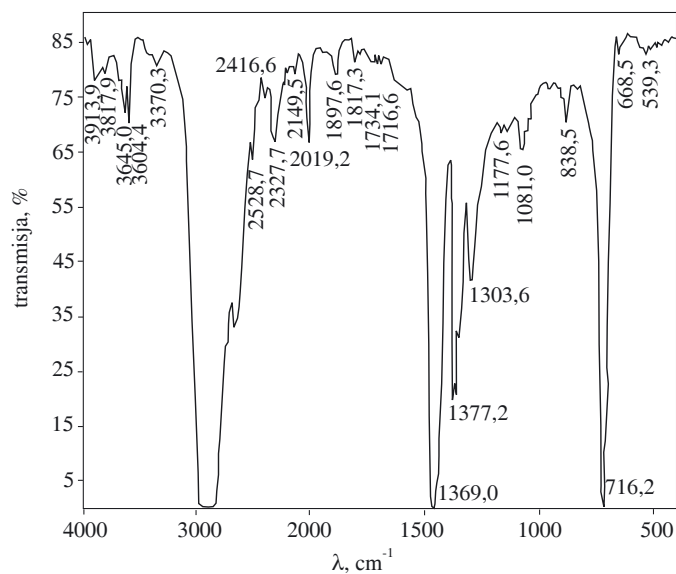
71 °C) oraz pik temperatury zimnej krystalizacji PET (ok. 124 °C). W przypadku próbki z udziałem 90 % PE (rys. 4) piki temperatury topnienia i przejścia szklanego PET nie są widoczne. W obszarze  $T_m$  PET zaobserwowano jednak pik egzotermiczny (zaznaczony strzałką na rysunku) przypuszczalnie odpowiadający procesowi degradacji PE.

W mieszaninach o różnych składach (por. tabela 5) tworzywa rozdrobnione wzajemnie wpływają na zmianę właściwości termicznych w porównaniu z analogicznymi cechami indywidualnych rozdrobnionych polimerów (por. tabela 3 i 4). Bardziej wnikliwe poznanie charakteru mieszanin RG i ich wewnętrznej struktury wymaga jednak interpretacji na podstawie dodatkowych wyników uzyskanych metodami NMR i TEM.

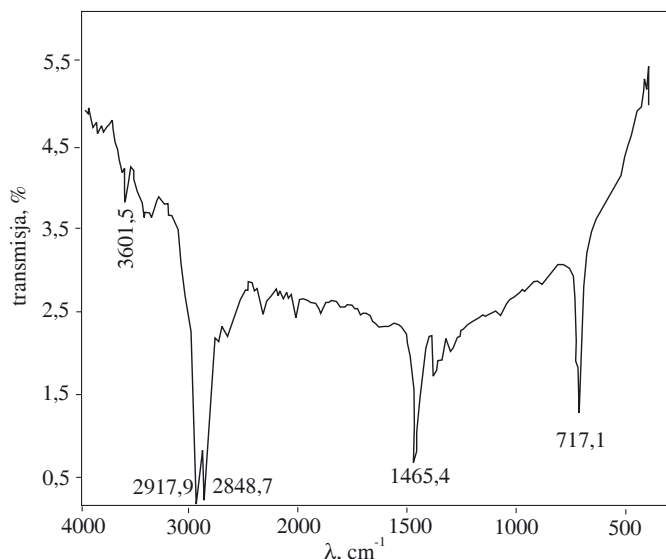
### Budowa chemiczna

Uzyskane widma IR wskazują na wyraźne zmiany budowy chemicznej wyjściowych polimerów wywołane ich rozdrobnieniem. W widmie PE [preparatu w postaci folii (rys. 6) bądź rozdrobnionego proszku (rys. 7)] widoczne są podstawowe pasma charakteryzujące budowę PE, mianowicie: 1377  $\text{cm}^{-1}$  (folia) i ok. 1370  $\text{cm}^{-1}$  (proszek) — rozciągające drgania symetryczne grup metylo- wych  $\text{CH}_3$ , ok. 1469  $\text{cm}^{-1}$  (folia) i 1465  $\text{cm}^{-1}$  (proszek) — drgania zginające ugrupowań  $\text{CH}_2$ , 719  $\text{cm}^{-1}$  (folia) oraz 717  $\text{cm}^{-1}$  (proszek) — tzw. pasmo krystaliczne oraz złożone pasmo w zakresie ok. 2400—3300  $\text{cm}^{-1}$  (folia) i ok. 2600—3200  $\text{cm}^{-1}$  (proszek) odpowiadające drganiom walencyjnym C-H ugrupowań  $\text{CH}_2$ .

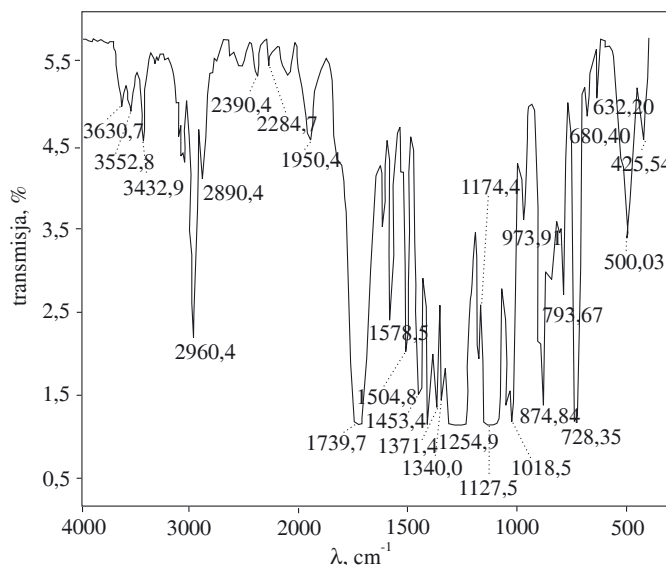
Słabo zaznaczony garb na zboczu pasma 1769  $\text{cm}^{-1}$  widoczny w widmie zarówno folii, jak i proszku może pochodzić od IV-rzędowego atomu C, co sugeruje występowanie w PE niewielkiej liczby wiązań sieciujących.



Rys. 6. Widmo FTIR folii PE  
Fig. 6. FTIR spectrum of PE film



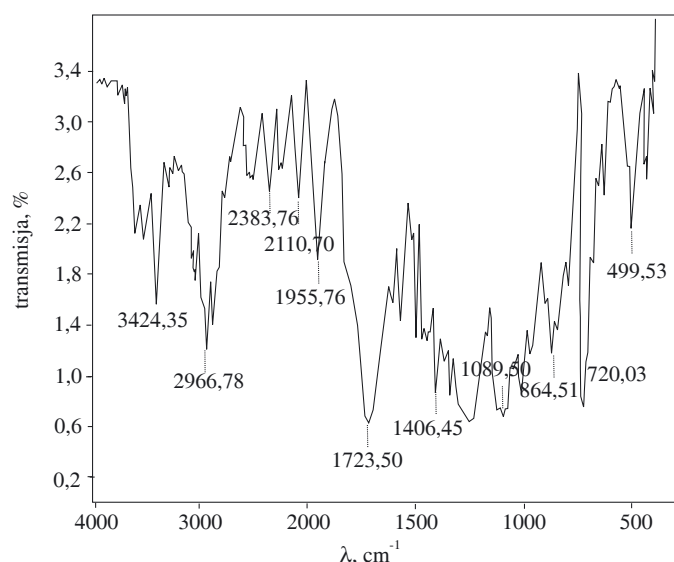
Rys. 7. Widmo FTIR rozdrobnionego PE  
Fig. 7. FTIR spectrum of comminuted PE



Rys. 8. Widmo FTIR folii PET  
Fig. 8. FTIR spectrum of PET film

Znacznie większa intensywność pasma 1377  $\text{cm}^{-1}$  w widmie folii świadczy o większym, w porównaniu z proszkiem, stężeniu grup  $\text{CH}_3$ . Proces rozdrabniania wpływa więc na częściowe usunięcie ze struktury łańcucha PE-LD grup metylo- wych lub ich homologów, jeśli takie występują.

Ponadto, brak w widmie proszku pasma ok. 1770  $\text{cm}^{-1}$  dowodzi nieobecności ugrupowań nadtlennokowych, a bardzo słabe pasmo 1734  $\text{cm}^{-1}$  może wskazywać na niewielki udział grup karbonylo- wych. Podwyższone tło w tym widmie utrudnia identyfikację pasm niewielkiej intensywności, dlatego też wiarygodna interpretacja za- istniałych pod wpływem rozdrabniania zmian w łańcu- chu PE wymagałaby uzupełnienia naszych wniosków wynikami badań innymi metodami.



Rys. 9. Widmo FTIR rozdrobnionego PET  
Fig. 9. FTIR spectrum of comminuted PET

Podstawowe pasma charakteryzujące budowę chemiczną PET (rys. 8, 9) to:  $1740\text{ cm}^{-1}$  (folia) i  $1724\text{ cm}^{-1}$  (proszek) — drgania grupy C=O w ugrupowaniu estrowym C(O)O,  $1453\text{ cm}^{-1}$  (folia) i ok.  $1450\text{ cm}^{-1}$  (proszek) — drgania zginające ugrupowań  $\text{CH}_2$ ,  $1370\text{ cm}^{-1}$  (folia i proszek) — drgania wahadłowe ugrupowań  $\text{CH}_2$ , pasmo złożone z maksimum głównego przy  $2960\text{ cm}^{-1}$  (folia) i  $2967\text{ cm}^{-1}$  (proszek) — drgania walencyjne ugrupowań  $\text{CH}_2$ .

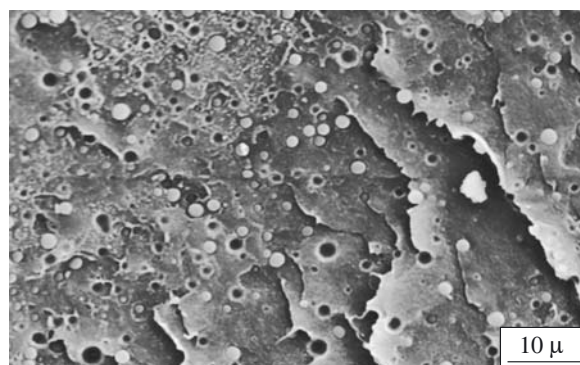
Obecne w widmach folii i proszku PET (rys. 8 i 9) pasma w obszarze  $1500\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$  mogą odpowiadać niewielkiemu utlenieniu próbek, przy czym stopień utlenienia sproszkowanego polimeru jest wyższy niż w próbce folii. Znacznie poszerzone w porównaniu z widmem folii pasmo grup karbonylowych w widmie proszku świadczy o odmiennym otoczeniu tych grup oraz o różnej liczbie wolnych i zasocjowanych grup karbonylowych.

Większa intensywność pasma  $1453\text{ cm}^{-1}$  (amorficznego) w widmie folii sugeruje wyższy stopień krystaliczności polimeru w postaci proszku, co powoduje utrudnioną dyfuzję tlenu atmosferycznego w głąb struktury, a w konsekwencji mniejszy jego stopień utlenienia.

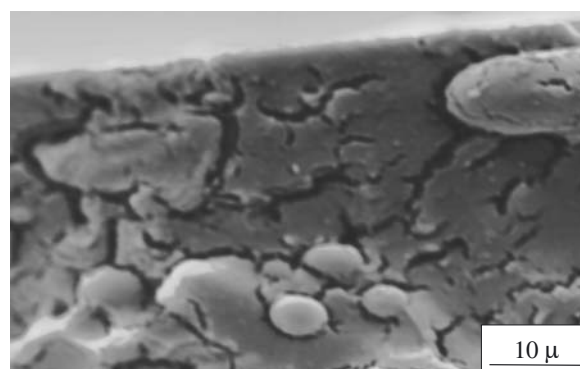
## Morfologia

Obserwacje przełamów próbek kompozycji wskazują na fakt całkowitej niemieszalności obu rodzajów polimerów. Na zdjęciach SEM wtryskiwanych próbek z mieszanin rozdrobnionych granulatów (rys. 10 i 11) jest widoczna separacja obu tworzyw, przy czym cząstki PET

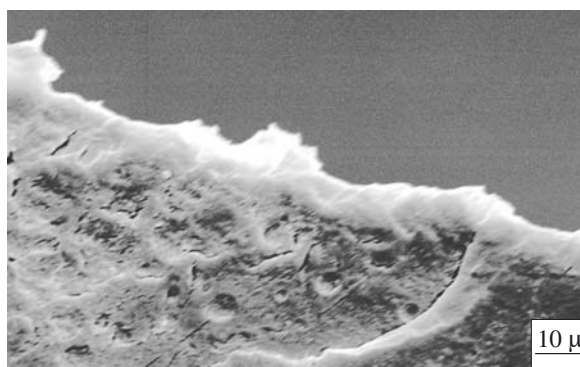
Rys. 13. Zdjęcie przełomu próbki NRG czystego PET  
Fig. 13. Image of fracture of NRG sample of pure PET



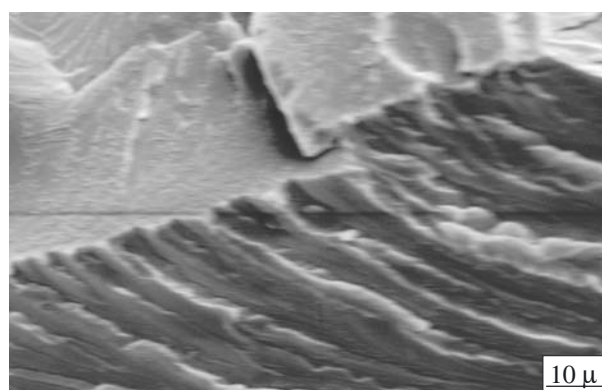
Rys. 10. Zdjęcie przełomu próbki RG mieszaniny PE/PET-10  
Fig. 10. Image of fracture of RG sample of PE/PET-10 blend



Rys. 11. Zdjęcie przełomu próbki RG mieszaniny PET/PE-10  
Fig. 11. Image of fracture of RG sample of PET/PE-10 blend



Rys. 12. Zdjęcie przełomu próbki NRG czystego PE  
Fig. 12. Image of fracture of NRG sample of pure PE



występują jako kulki, co wskazuje na duże napięcie powierzchniowe. W przypadku próbki PE/PET-10 (rys. 10), w której PET jest fazą rozproszoną, cząstki są mniejsze, o wymiarach ok. 2–3  $\mu\text{m}$ , natomiast w odniesieniu do próbek PET/PE-10 (rys. 11), w których fazą rozproszoną jest PE cząstki PET są większe i osiągają wymiary ok. 7–8  $\mu\text{m}$ .

Rysunki 12 i 13 obrazują natomiast przełomy próbek, odpowiednio, PE i PET wytworzonych z wytłoczonych nierozdrobnionych granulatów.

Jak widać (por. rys. 10 i 12 oraz 11 i 13), zdjęcia SEM badanych próbek w odniesieniu do poszczególnych składowych polimerów, praktycznie biorąc, nie różnią się. Na podstawie samej tylko analizy mikroskopowej nie można więc określić wpływu rozdrabniania polimerów na ich morfologię. Należałoby zatem przeprowadzić uzupełniające badania np. metodą TEM.

### Właściwości mechaniczne

Próbki otrzymywane z indywidualnych rozdrabnianych polimerów — PE i PET — charakteryzują się wyraźnie odmiennymi cechami wytrzymałościowymi niż próbki uzyskane z nierozdrobnionych granulatów (tabela 6 i 7). Mianowicie, wytrzymałość na rozciąganie wzrasta o ok. 66 % (PE) i o ok. 45 % (PET) a moduł sprężystości rośnie odpowiednio o ok. 4 % (PE) i o 100 % (PET). Zwiększanie wartości udarności z karbem jest w przypadku PET prawie dwukrotne.

**T a b e l a 6.** Właściwości mechaniczne próbek mieszanin rozdrobnionych granulatów<sup>\*)</sup>

**T a b l e 6.** Mechanical properties of the samples of blends of comminuted granulated products<sup>\*)</sup>

Próbka	$\sigma_R$ , MPa	$\epsilon_R$ , %	$E$ , MPa	$a_K$ , kJ/m <sup>2</sup>
PE	20,40	44,20	301	**)
PE/PET-5	19,9	28,1	449	**)
PE/PET-10	17,6	23,7	454	**)
PE/PET-15	12,9	3,7	849	19,12
PET/PE-15	22,2	1,6	2412	5,61
PET/PE-10	28,0	1,1	2971	3,31
PET/PE-5	27,9	1,1	3067	2,5
PET	66,60	3,2	3410	7,7

<sup>\*)</sup>  $\sigma_R$  — Wytrzymałość na rozciąganie,  $\epsilon_R$  — wydłużenie względne przy maksymalnym naprężeniu rozciągającym,  $E$  — moduł sprężystości wzdłużnej,  $a_K$  — udarność z karbem wg Charpy'ego.

<sup>\*)</sup>  $\sigma_R$  — tensile strength,  $\epsilon_R$  — elongation at maximal tensile stress,  $E$  — Young's modulus,  $a_K$  — Charpy notched impact strength;

<sup>\*\*)</sup> Sample does not break.

<sup>\*\*)</sup> Próbka nie ulega złamaniu.

Zupełnie inaczej zmienia się wydłużenie względne przy rozciąganiu — w odniesieniu do próbki z rozdrobnionego PET wartość  $\epsilon_R$  zmniejsza się prawie do minimum (ok. 3 %), w przypadku rozdrobnionego PE — maleje trzynastokrotnie.

**T a b e l a 7.** Właściwości mechaniczne próbek otrzymywanych z mieszanin nierozdrobnionych granulatów<sup>\*)</sup>

**T a b l e 7.** Mechanical properties of the samples obtained from the blends of not comminuted granulated products<sup>\*)</sup>

Próbka	$\sigma_R$ , MPa	$\epsilon_R$ , %	$E$ , MPa	$a_K$ , kJ/m <sup>2</sup>
PE	12,33	575,38	289	**)
PE/PET-5	10,81	277,97	235	**)
PE/PET-10	11,02	535,59	223	**)
PE/PET-15	8,38	129,77	220	**)
PET/PE-15	36,25	5,24	1430	1,91
PET/PE-10	39,94	393,83	1489	1,63
PET/PE-5	47,34	499,73	1522	1,63
PET	46,25	484,54	1707	3,88

<sup>\*)</sup> Oznaczenie symboli jak w tabeli 6.

<sup>\*\*)</sup> Próbka nie ulega złamaniu.

Odmienne kształtują się parametry wytrzymałościowe charakteryzujące próbki mieszanin RG (tabela 6 i 7). Układy RG, w których fazą rozproszoną jest PET odznaczają się dużym (40–100 %) zwiększeniem wartości  $\sigma_R$  natomiast kompozycje, w których fazą rozproszoną stanowi PE — znacznym zmniejszeniem wartości  $\sigma_R$  (30–40 %) w odniesieniu do próbek wytworzonych z mieszanin NRG.

Zmianom tym towarzyszy znaczny wzrost modułu sprężystości wzdłużnej i udarności. Oznacza to, że materiał próbki po rozdrobnieniu staje się sztywniejszy. Świadczy o tym również fakt, że wydłużenie względne przy rozciąganiu wszystkich próbek uzyskanych z rozdrobnionego surowca zmniejsza się drastycznie.

Ponadto, z uzyskanych danych wynika, że właściwości wytrzymałościowe mieszanin NRG w ograniczonym tylko stopniu zależą od ich składu. Cecha ta może mieć duże znaczenie w procesie sporządzania kompozycji PE/PET bez środków kompatybilizujących. Dotyczy to mieszanin, w których zawartość fazy rozproszonej w matrycy polimerowej osiąga 10 %. Zjawisko to wydaje się interesujące również z punktu widzenia recyklingu materiałowego, nawet w przypadku wyrobów foliowych z PE i PET.

### WNIOSKI

Rozdrabnianie wpływa w istotny sposób na zmianę zarówno budowy chemicznej, jak i właściwości próbek wykonanych bądź z odrębnych omawianych tu polimerów, bądź z ich mieszanin. Proces ten polepsza większość wytrzymałościowych cech mechanicznych.

Badania kompozycji z mieszanin rozdrobnionych granulatów wykazują jednoznacznie, że w ocenianym zakresie składu masowego zarówno PET, jak i PE w charakterze fazy rozproszonej zmniejszają wytrzymałość ( $\sigma_r$ ) próbek RG. Mieszanie nierozdrobnionych granulatów PE i PET bez kompatybilizatorów (w warunkach badanych udziałów składników) nie zmienia natomiast w sposób istotny wytrzymałości przy rozciąganiu.

## LITERATURA

1. Sikora R.: „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1993.
2. Sikora R.: „Tworzywa wielkocząsteczkowe — rodzaje, właściwości i struktura”, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1991.
3. „Polymer Powder Technology” (red. Narkis M., Rozenzweig N.), John Wiley & Sons, Nowy Jork 1995.
4. Jurkowski B., Jurkowska B.: „Sporządzanie kompozycji polimerowych”, WNT, Warszawa 1995.
5. Huneault M. A., Champagne M. F., Luciani A.: *Polym. Eng. Sci.* 1996, **36**, 1694.
6. Wilczyński K., Szymaniak Z., Nastaj A.: „Polymer Processing Society — PPS-18”, Guimares, Portugalia 2002, 16—20 czerwca, mat. konf., str. 180.
7. Khait K., Carr S. H.: „Solid-State Shear Pulverization”, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, PA, USA 2001.
8. Foltynowicz Z. i współprac.: „II Środkowoeuropejska Konferencja: Recykling Materiałów Polimerowych Nauka—Przemysł”, listopad 2003, Toruń, mat. konf., blok 1, art. 3.
9. Heimowska A., Janik H., Rutkowska M.: „I Środkowoeuropejska Konferencja: Recykling Materiałów Polimerowych Nauka—Przemysł”, listopad 2001, Szczecin, mat. konf., str. 249.
10. Rusiecki T., Steller R.: *Polimery* 2002, **47**, 175.
11. Rusiecki T., Steller R.: *Polimery* 2005, **50**, 755.
12. Czaja K.: „Poliolefiny”, WNT, Warszawa 2005, str. 106—109.
13. Rymarz G., Bortel L.: *Rynek Chemiczny* 2003, **7—8**, 18.
14. Banasiak A., Sterzyński T.: *Polimery* 2004, **49**, 442.
15. Kruszelnicka I., Sterzyński T.: *Polimery* 2005, **50**, 358.

Otrzymano 4 IX 2006 r.