

JOLANTA JANIK, WACŁAW KRÓLIKOWSKI

Politechnika Szczecińska

Instytut Polimerów

ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

ja@mailbox.tuniv.szczecin.pl

Wpływ składu oraz zjawiska inwersji fazowej w mieszaninach PET/PE-LD i PET/PP na ich właściwości mechaniczne i reologiczne oraz na strukturę morfologiczną

EFFECT OF COMPOSITION AND PHASE INVERSION IN PET/PE-LD AND PET/PP BLENDS ON THEIR MECHANICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES AND MORPHOLOGICAL STRUCTURE

Summary — The effect of composition (in its full range) of PET/PE-LD and PET/PP mixes on their static mechanical properties, rheological properties and structure was investigated. It was concluded that tensile strength (σ_M) and flexural strength (σ_{fM}), elasticity modulus (E_t) and flexural modulus (E_f), elongation at break (ϵ_B) and Charpy notched impact strength (a_{cU}) (Figs. 1—6) change abruptly with composition of the blends. Abrupt changes have been recorded upon exceeding 40% by weight content of PET in the PE-LD blend and 25% by weight in the PP mix. Melt viscosity of both blends drops — also abruptly — with increase in PET content (Fig. 7). Abrupt changes in mechanical and rheological properties of the investigated systems are caused by phase inversion, confirmed by SEM microscopic images (Figs. 10 and 11). In blends with dominating polyolefin content (90% by weight PE-LD) fractures are ductile and fibrous (Fig. 8), whereas domination of PET (95% by weight) gives brittle fractures (Fig. 9).

Key words: poly(ethylene terephthalate), low-density polyethylene, polypropylene, polymer blends, mechanical properties, rheological properties, morphological structure, phase inversion.

W ostatnich latach ważnym czynnikiem badań w dziedzinie mieszanin polimerowych stało się zagadnienie odzysku polimerów odpadowych w postaci zmieszanej, co pozwala na uniknięcie w ponownym procesie przetwarzania kłopotliwej operacji sortowania tych odpadów. Problem ten dotyczy przede wszystkim odpadów komunalnych, w których dominują właśnie polimery. Procentowy udział poliolefin (PE i PP, w tym PE-HD), PS, PVC, PET oraz innych polimerów w strumieniu odpadowych tworzyw sztucznych w tego rodzaju odpadach w krajach Europy Zachodniej wynosi odpowiednio 65%, 15%, 10%, 5% i 5% [1].

Większość stosowanych w technice mieszanin polimerowych wytwarza się z polimerów częściowo mieszalnych lub wręcz niemieszalnych. W takich układach polimerowych mamy do czynienia ze strukturą heterogeniczną (matrycowo-domenową), co oznacza, że w matrycy polimeru stanowiącego fazę ciągłą jest zdyspergowana w postaci drobnych cząstek (domen) druga faza polimerowa. Właściwości takich układów, a przede

wszystkim właściwości mechaniczne, zależą od składu, stanu fazowego, struktury morfologicznej i wzajemnego oddziaływania składników mieszaniny. Użyteczne cechy układu heterofazowego wiążą się ściśle ze stabilnością struktury fazowej. Należy zadbać o uzyskanie odpowiedniego stopnia zdyspergowania fazy rozproszonej w matrycy oraz o zmniejszenie napięcia powierzchniowego między fazami. Ustabilizowanie struktury na poziomie mikrofazowym można uzyskać na drodze zewnętrznej ingerencji w oddziaływania międzycząsteczkowe, np. poprzez kompatybilizację [2, 3].

W dwufazowych mieszaninach polimerowych wyróżnia się cztery podstawowe modele rozkładu fazowego [4]: dyspersyjny, fibrylarny, lamelarny i wzajemnie przenikające się sieci. Stwierdzono [5, 6], że w zakresie udziałów objętościowych $\phi < 0,12$ jednego ze składników należy oczekiwać morfologii typu dyspersyjnego. Zwiększając zawartość fazy zdyspergowanej obserwuje się w mieszaninie w zakresie $\phi = 0,12$ — $0,38$ struktury fibrylarne, natomiast dalsze zwiększanie udziału skład-

nika rozproszonego do $\varphi = 0,38-0,62$ prowadzi do struktury typu lamelnego i wzajemnie przenikających się sieci oraz inwersji fazowej: faza zdyspergowana staje się wówczas fazą ciągłą i, odwrotnie, faza ciągła staje się fazą zdyspergowaną.

Układ w postaci dyspersji (kropel) występuje zatem na ogół w przypadku dużych różnic udziałów objętościowych składników mieszaniny. Maksymalny stopień zdyspergowania mieszanych polimerów uzyskuje się, gdy ich lepkości są jednakowe. Struktury typu wzajemnie przenikających się sieci, prowadzące do inwersji fazowej, powstają natomiast w mieszaninach o pewnym krytycznym stężeniu składników; ogranicza się to najczęściej do mieszanin, w których stosunek ułamków objętościowych składników bliski jest jedności, a wymiary elementów struktury sięgają od kilkunastu do kilkudziesięciu mikrometrów [7].

Poliolefiny (PE-HD, PE-LD, PP) i PET — stanowiące przeważającą część materiałów opakowaniowych (głównie jednorazowe opakowania i folie) i charakteryzujące się małą gramaturą oraz dużą objętością — są grupą tworzyw zwłaszcza nadających się do powtórnego przetworstwa. Na przykład w USA, w grupie odzyskiwanych tworzyw sztucznych, PET i PE-HD stanowią 2/3 ogółu polimerów objętych recyklingiem [8]. Tworzywa te najczęściej odzyskiwane są oddzielnie, jednak znajdująca coraz szersze zastosowanie technika przetwarzania tworzyw zmieszanych objęła także i te polimery.

Mieszaniny PET/PE i PET/PP stanowią układy niemieszalne, charakteryzujące się dwufazową strukturą heterogeniczną. Większość prowadzonych w kraju i na świecie badań nad tymi mieszaninami jest ukierunkowana na opracowanie sposobu ich kompatybilizacji [9—19]. Najszerzej w literaturze (patenty, artykuły) omawia się mieszaniny PET z PE, zwłaszcza z PE-HD; zdecydowanie mniej uwagi poświęca się mieszaninom PET/PP. Brak jest jednak publikacji dotyczących właściwości dwuskładnikowych układów PET/PE i PET/PP w szerokim zakresie udziałów tych składników.

W Instytucie Polimerów Politechniki Szczecińskiej od dawna prowadzi się badania nad mieszaninami polimerowymi PET/poliolefiny. Celem tych badań jest wielostronne zbadanie właściwości dwuskładnikowych mieszanin polimerowych PET/PE-LD i PET/PP z surowców krajowych, w szerokim zakresie składów. Badania te obejmują właściwości mechaniczne, cieplne i reologiczne, strukturę morfologiczną, parametry przetwórcze oraz cechy użytkowe takich układów. Przedmiotem badań jest także kompatybilizacja mieszanin PET/PE-LD i PET/PP pod względem jakościowego i ilościowego doboru kompatybilizatorów. Jeden z przebadanych przez nas kompatybilizatorów, mianowicie wosk polietylenowy, jest przedmiotem zgłoszenia patentowego [20].

W przeciwieństwie do większości ośrodków badawczych, sporządzając mieszaniny PET/PE wykorzystujemy PE-LD, a nie PE-HD. Wiąże się to z faktem szerokiego zastosowania PE-LD w przetwórstwie krajowym

(większa ilość odpadów zawierających ten polimer) i wprowadza element oryginalności w dziedzinie badań nad mieszaninami PET/PE.

Niniejszy artykuł stanowi fragment prac badawczych nad mieszaninami PET/PO prowadzonych w Instytucie Polimerów PSz. Przedstawia on właściwości mechaniczne, reologiczne i struktury morfologiczne dwuskładnikowych mieszanin PET/PE-LD i PET/PP w bardzo szerokim zakresie ich składu (5—95% mas.) każdego składnika oraz zmiany tych właściwości podczas występującej w takich układach inwersji fazowej. Dotychczas nie znaleźliśmy doniesień literaturowych dotyczących różnic pomiędzy PP i PE w występowaniu inwersji fazowej w układach PET/poliolefiny.

Wyniki obszernych badań nad kompatybilizowanymi mieszaninami PET/PE-LD i PET/PP będą przedmiotem dalszych naszych publikacji.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do otrzymywania dwuskładnikowych mieszanin polimerowych stosowano następujące polimery „czyste”:

— PET — typ butelkowy „Elpet” z Zakładów Elana SA w Toruniu,

— PE-LD — „Malen E” (typ PFS 4020) z PKN Orlen SA w Płocku,

— PP — „Malen P” (typ J 400P) z PKN Orlen SA w Płocku.

Przygotowanie mieszanin

Różniące się składem dwuskładnikowe mieszaniny polimerowe PET/PE-LD i PET/PP przygotowywano w Instytucie Polimerów PSz za pomocą korotacyjnej, ośmiosegmentowej wytłaczarki dwuślimakowej firmy Mapre ($L/D = 32$). Przed wytłoczeniem PET suszono w temp. 160°C w ciągu 5 h. Parametry technologiczne mieszania zoptymalizowane w wyniku wstępnych badań były następujące: profil temperaturowy wytłaczania układów PET/PE-LD — $80/210/250/260/265/265/260/265^{\circ}\text{C}$, a w przypadku układów PET/PP — $120/220/250/260/265/265/260/265^{\circ}\text{C}$; szybkość obrotów ślimaków w obu przypadkach wynosiła 350 obr./min.

Próbki do badań właściwości mechanicznych (o wymiarach zgodnych z PN-81/C-89034) przygotowywano metodą wtryskiwania przy użyciu wtryskarki ślimakowej, firmy Boy, typ 15s. Temperatura wtrysku i temperatura formy wynosiły odpowiednio: układy PET/PE-LD — $270^{\circ}\text{C}/40^{\circ}\text{C}$, układy PET/PP — $270^{\circ}\text{C}/50^{\circ}\text{C}$.

Badania właściwości mechanicznych

Oznaczano wpływ składu na następujące właściwości mechaniczne mieszanin polimerowych (wg PN): wy-

trzymałość na rozciąganie (σ_M) i zginanie (σ_{fM}), moduł sprężystości przy rozciąganiu (E_t) i podczas zginania (E_f) oraz wydłużenie względne przy zerwaniu (ϵ_B). Określano je w temperaturze pokojowej przy użyciu maszyny wytrzymałościowej „Instron 4206”. Badano też udatność bez karbu metodą Charpy’ego (a_{CU}).

Badania właściwości reologicznych

Właściwości reologiczne badano posługując się nowoczesnym reometrem „Ares” firmy Rheometric Scientific; stosowano przy tym układ pomiarowy płytka—płytkę. Scharakteryzowano wpływ składu mieszanin na ich lepkość w temperaturze przetwórstwa (270°C), w warunkach częstotliwości drgań skrętnych 10Hz i odkształcenia 1%.

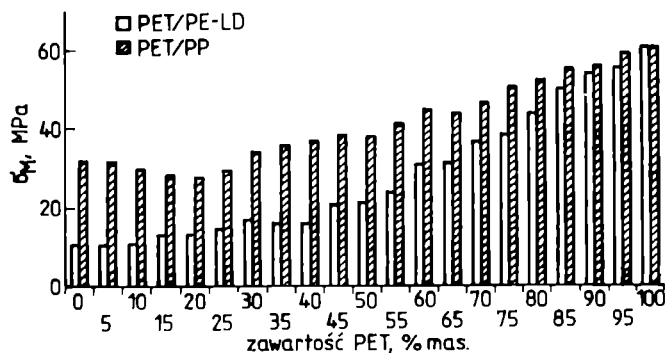
Badania struktury

Strukturę układów analizowano stosując skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) typ „ISM-6100” firmy Jeol. Badano przełomy próbek zrywanych w maszynie wytrzymałościowej (wzdłuż kierunku płynięcia materiału podczas wtryskiwania) w temperaturze +20°C; prędkość przesuwu szczęk wynosiła 50 mm/min. Powierzchnie przełomów próbek napyłano próżniowo stopem Au/Pd 40.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Właściwości mechaniczne

Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie i zginanie oraz udatności mieszanin PET/PE-LD i PET/PP przedstawiają rys. 1—6. Wartości σ_M , σ_{fM} , E_t oraz E_f (rys. 1, 3—5) układów PET/PE-LD wyraźnie wzrastają ze

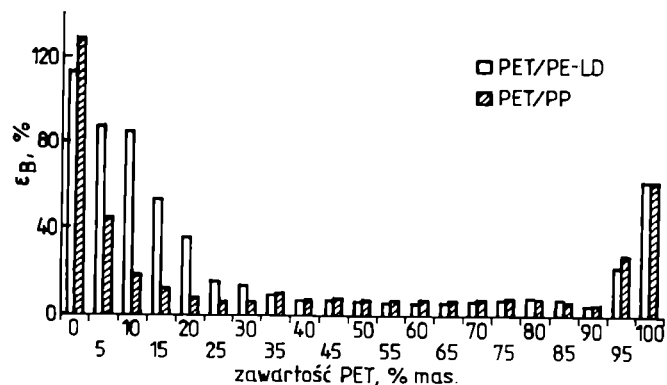


Rys. 1. Wpływ składu mieszanin PET/PE-LD i PET/PP na wytrzymałość na rozciąganie (σ_M)

Fig. 1. Tensile strength, σ_M of blends PET/LDPE and PET/PP

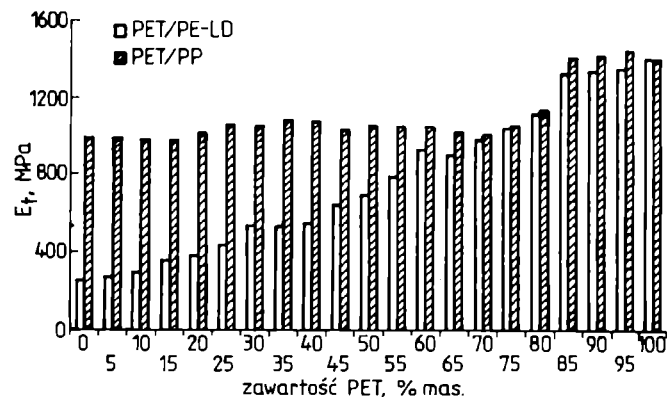
wzrostem udziału PET w mieszaninie. Wzrost tych wartości jest na ogół monotoniczny i raczej niewielki do zawartości ok. 40% mas. PET, natomiast po przekroczeniu

tej zawartości wzrost jest nadal monotoniczny, jednak znacznie wyraźniejszy.



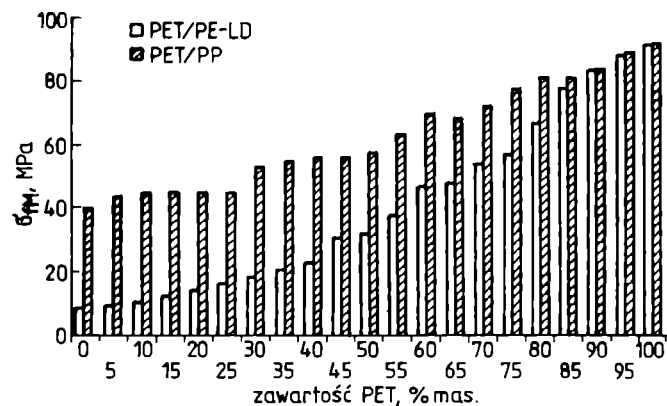
Rys. 2. Wpływ składu mieszanin PET/PE-LD i PET/PP na wydłużenie przy zerwaniu (ϵ_B)

Fig. 2. Elongation at break, ϵ_B of blends PET/LDPE and PET/PP



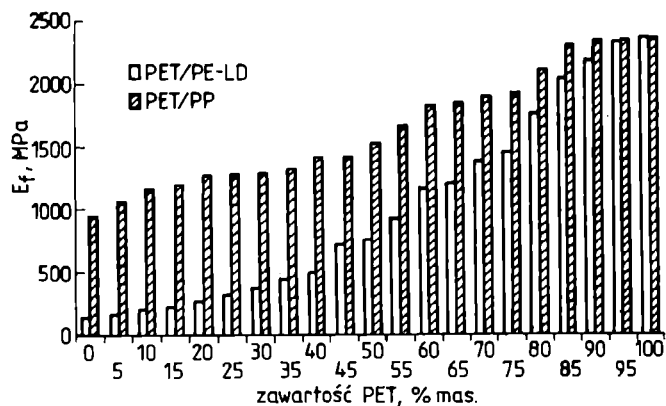
Rys. 3. Wpływ składu mieszanin PET/PE-LD i PET/PP na moduł sprężystości przy rozciąganiu (E_t)

Fig. 3. Modulus of elasticity, E_t of blends PET/LDPE and PET/PP



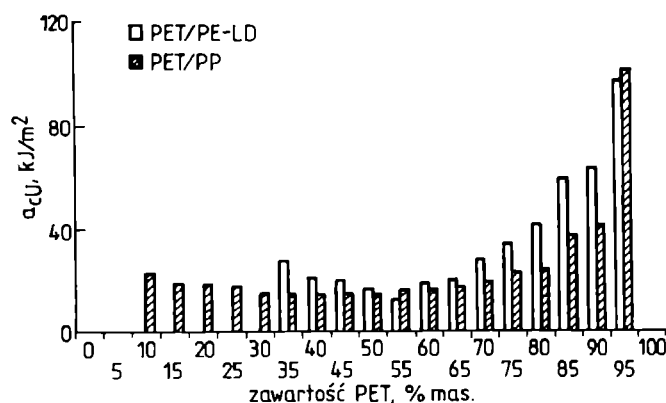
Rys. 4. Wpływ składu mieszanin PET/PE-LD i PET/PP na wytrzymałość na zginanie (σ_{fM})

Fig. 4. Flexural strength, σ_{fM} of blends PET/LDPE and PET/PP



Rys. 5. Wpływ składu mieszanin PET/PE-LD i PET/PP na moduł sprężystości podczas zginania (E_f)

Fig. 5. Modulus of elasticity at bending, E_f of blends PET/LDPE and PET/PP



Rys. 6. Wpływ składu mieszanin PET/PE-LD i PET/PP na udarność bez karbu (a_{cU})

Fig. 6. Impact strength, a_{cU} of blends PET/LDPE and PET/PP

W układach PET/PP wraz ze wzrostem zawartości PET do ok. 25% mas. wartość σ_M (rys. 1) początkowo nieznacznie maleje, σ_{PM} (rys. 4) w zasadzie nie zmienia się, a E_f (rys. 5) nieznacznie wzrasta. Obserwuje się natomiast wyraźny wzrost wartości tych właściwości w mieszaninach zawierających więcej niż 25% mas. PET.

Wartość E_t w mieszaninach PET/PP (rys. 3), wraz ze wzrostem udziału PET do ok. 80% mas. utrzymuje się na zbliżonym poziomie niemal odpowiadającym E_t PP. Moduł sprężystości przy rozciąganiu mieszanin zawierających 85–95% mas. PET jest wyraźnie większy, przekraczający nawet E_t czystego PET.

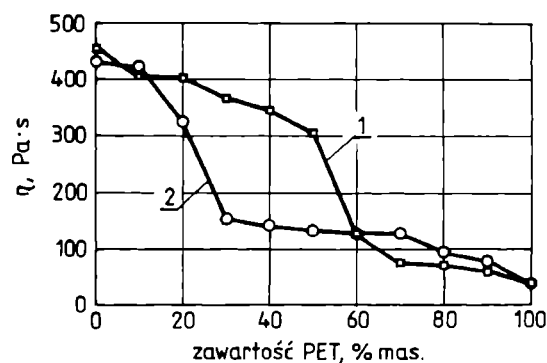
Początkowo, ze zwiększaniem zawartości PET do 35% mas., obserwuje się w obu układach wyraźny spadek ϵ_B (rys. 2), a następnie wydłużenie utrzymuje się prawie na tym samym, niskim poziomie aż do zawartości PET wynoszącej 90% mas. Dalsze zwiększanie zawartości PET do 95% mas. powoduje wzrost ϵ_B obydwu rodzajów mieszanin, nie osiągają one jednak wartości wydłużenia czystego PET.

Próbki mieszanin o zawartości PET od 5 do 30% mas. w układzie z PE-LD i 5% mas. układzie z PP nie pękają

podczas badań udarnościowych, podobnie jak czysty PE-LD, PP i PET (rys. 6). Wzrost udziału PET do 55% mas. w układach z PE-LD i do 40% mas. w układach z PP, powoduje spadek udarności, a wraz z dalszym jego zwiększaniem w obu przypadkach udarność rośnie, przy czym większe wartości udarności (do zawartości 90% PET) wykazują mieszaniny z PE-LD.

Właściwości reologiczne

Wraz ze zwiększaniem zawartości PET następuje wyraźny spadek lepkości mieszanin zarówno PET/PE-LD, jak i PET/PP (rys. 7).



Rys. 7. Zależność zmiany lepkości (η w temp. 270°C) od składu mieszanin PET/PE-LD (krzywa 1) i PET/PP (krzywa 2)

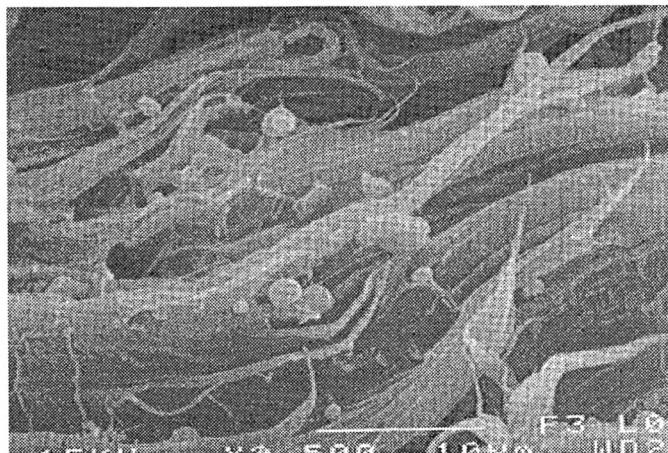
Fig. 7. Melt viscosity (η) of PET/LDPE and PET/PP blends at 270°C

W obu układach obserwuje się skokowy spadek lepkości — największy w przypadku wzrostu udziału PET z 50 do 60% mas. w mieszaninach z PE-LD (krzywa 1), podczas gdy w układzie z PP tak gwałtowna zmiana lepkości następuje już w obszarze 20–30% mas. PET (krzywa 2). Skokowe zmniejszenie lepkości badanych mieszanin można tłumaczyć występowaniem zjawiska inwersji fazowej: fazą ciągłą (po przekroczeniu powyższych udziałów masowych) staje się PET.

Zjawisko inwersji fazowej potwierdzają omówione wyżej istotne zmiany właściwości mechanicznych badanych układów. W mieszaninach PET/PP zmiany wartości σ_M , σ_{PM} i E_f (trudno wytłumaczyć dlaczego w przypadku E_t takich zmian się nie obserwuje) widoczne są również po osiągnięciu zawartości ok. 25% mas. PET w mieszaninie. W mieszaninach PET/PE-LD właściwości mechaniczne zmieniają się jednak wówczas, gdy udział PET wynosi ok. 40% mas., a nie 50–60% mas. jakby to powinno wynikać z pomiarów lepkości. Na obecnym etapie badań trudno jest wytłumaczyć tę niezgodność.

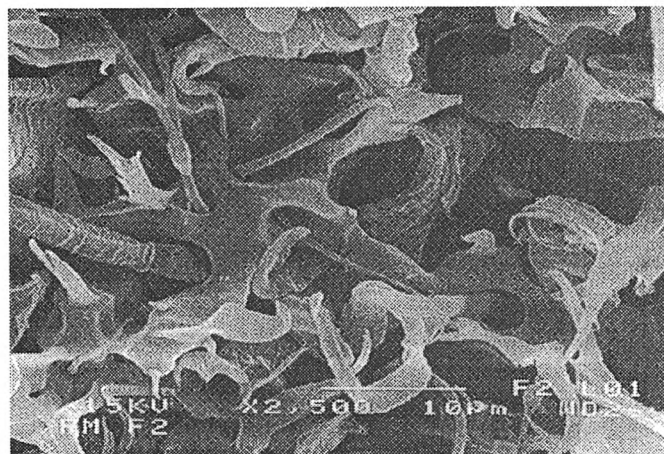
Struktura

Badanie struktury morfologicznej omawianych tu układów obejmowało mikroskopowe obserwacje jej



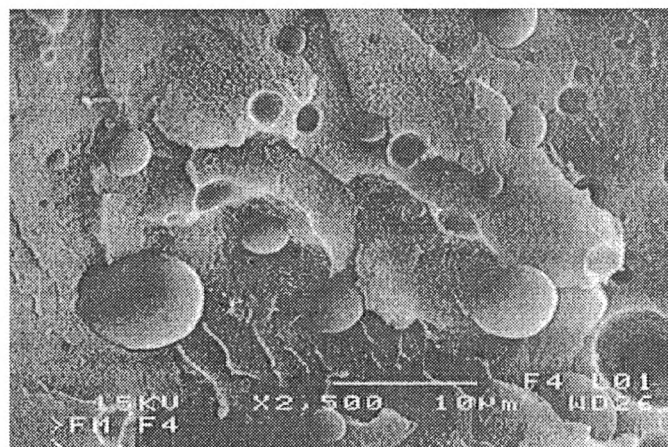
Rys. 8. Fotografia SEM przelomu mieszaniny 10%PET/90%PE-LD, powiększenie 2500×

Fig. 8. SEM picture of broken blend surface 10%PET/90%LDPE, ×2500



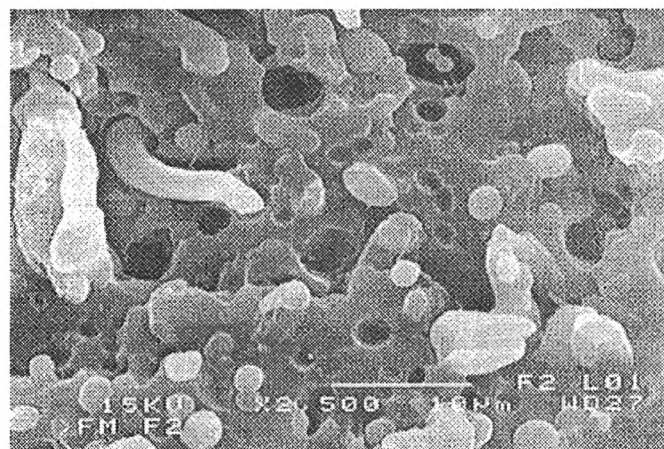
Rys. 10. Fotografia SEM przelomu mieszaniny 40%PET/60%PE-LD, powiększenie 2500×

Fig. 10. SEM picture of broken blend surface 40%PET/60%LDPE, ×2500



Rys. 9. Fotografia SEM przelomu mieszaniny 95%PET/5%PE-LD, powiększenie 2500×

Fig. 9. SEM picture of broken blend surface 95%PET/5%LDPE, ×2500



Rys. 11. Fotografia SEM przelomu mieszaniny 25%PET/75%PP, powiększenie 2500×

Fig. 11. SEM picture of broken blend surface 25%PET/75%PP, ×2500

zmian następujących po odkształceniu. Fotografii struktury przelomów uzyskanych w wyniku rozerwania próbek w maszynie wytrzymałościowej w temperaturze pokojowej uwiarydliły charakter odkształceń danego typu polimeru, tj. kruchy (PET) i ciągliwy (poliolefiny).

Oba typy badanych mieszanin w całym zakresie udziałów ilościowych charakteryzuje drobne i równomierne zdyspersgowanie faz, co może świadczyć o właściwym doborze parametrów technologicznych ich wytwarzania.

W mieszaninach o wyraźnie przeważającym udziale poliolefiny podczas deformacji plastycznej matryca ma charakter ciągliwy i włóknisty. Rysunek 8 przedstawia jako przykład mieszaninę 10%PET/90%PE-LD o typowej dwufazowej strukturze, gdzie matrycą jest PE-LD o charakterze elastoplastycznym, a fazą rozproszoną

stanowią drobne, równomiernie zdyspersgowane, kuliste ziarna PET. Podobną strukturę można zaobserwować w układzie PET/PP.

W mieszaninach o wyraźnie przeważającym udziale PET charakter przelomu matrycy jest kruchy. Na rys. 9 dotyczącym mieszaniny 95%PET/5%PE-LD faza rozproszona PE-LD jest dobrze zdyspersgowana. Widoczny kulisty kształt tych wydzieliń i ostro zarysowana granica fazowa świadczy o dużym napięciu powierzchniowym i słabej adhezji międzyfazowej. Podobny przelom obserwuje się też w układach z PP.

Kolejne fotografie przedstawiające struktury mieszanin zawierających 40% mas. PET i 60% mas. PE-LD (rys. 10) oraz 25% mas. PET i 75% mas. PP (rys. 11) wyraźnie potwierdzają inwersję faz. W układach tych obserwuje się dobrze rozwiniętą powierzchnię obu faz oraz występowanie dwóch faz ciągliwych.

WNIOSKI

Statyczne właściwości mechaniczne badanych mieszanin zmieniają się skokowo wraz ze zmianą składu tych mieszanin: po przekroczeniu 40% mas. PET w przypadku układów PET/PE-LD oraz 25% mas. w układach PET/PP. Podobnie, lepkość tych mieszanin w stanie stopionym (w temp. 270°C) wykazuje skokowe zmiany odpowiadające określonym różnym udziałom PET: w układzie PET/PE-LD w obszarze 50–60% mas., natomiast w układzie PET/PP w przedziale 20–30% mas. Tego rodzaju skokowe zmiany są spowodowane zjawiskiem inwersji fazowej, którą potwierdzają także badania struktury wykonane metodą SEM. Wpływ rodzaju poliolefiny — PP lub PE-LD — na wartości wspomnianych granicznych udziałów w badanych mieszaninach jest trudny do wyjaśnienia, bowiem lepkości stopionego czystego PE-LD i czystego PP w temp. 270°C są zbliżone i wynoszą, odpowiednio, 457,4 Pa·s oraz 430 Pa·s. Podobne są również wartości napięcia powierzchniowego na granicy faz tych układów, wynoszą bowiem 12 mN/m w przypadku układu PET/PP w temp. 285°C [4] i 10 mN/m w przypadku układu PET/PE w temp. 270°C [10].

Znaczne zmniejszenie lepkości poliolefin dodatkiem PET może ułatwić ich przetwarzanie na drodze wtryskiwania i wytłaczania z jednoczesnym zachowaniem, a nawet poprawieniem określonych właściwości mechanicznych.

Przedstawione wyniki badań mieszanin PET/PE-LD i PET/PP w pełnym zakresie składów umożliwiają przewidywanie właściwości tych mieszanin oraz dobór odpowiedniego stosunku składników w zależności od oczekiwanych właściwości gotowego wyrobu użytkowego. Możliwości te zostały potwierdzone wytworzeniem profili rur osłonowych do kabli elektrycznych (kilkadziesiąt metrów bieżących) z odpowiednio dobranej mieszaniny PET/PE-LD, spełniających wymagania odbiorcy [21].

LITERATURA

1. Praca zbiorowa: „Recykling materiałów polimerowych” (red. Błędzki A. K.), WNT, Warszawa 1997, str. 75.
2. Utracki L.: „Polymer alloys and blends”, Hanser Publishers, Monachium 1990, str. 117–129.
3. Folkes M. J., Hope P. S.: „Polymer blends and alloys”, Blackie Academic and Professional an Imprint of Chapman and Hall, Londyn 1993, str. 46–63.
4. Królikowski W.: „Polimerowe materiały specjalne”, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1998, str. 75.
5. Kozłowski M.: *Polym. Network Blends* 1993, 3, 213.
6. Kozłowski M.: *J. Polym. Eng.* 1995, 14, 15.
7. Pięłowski J.: *Polimery* 1997, 42, 29.
8. Anonim: *Przetwórstwo tworzyw sztucznych* 1995, nr 5, 7.
9. Pawlak A., Gałęski A., Morawiec J.: „6th European Symposium on Polymer Blends”, Mainz 1999, P-121.
10. Ihm D. J., White J. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 60, 1.
11. Khait K.: ANTEC 1996, 3120.
12. Yoon K. H., Lee H. W., Park O. O.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 70, 389.
13. Carte T., Moet A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 48, 611.
14. Traugott T. D., Barlow J. W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1983, 28, 2947.
15. Dagli S. S., Kamdar K. M.: *Polym. Eng. Sci.* 1994, 34, 1709.
16. Chen C., Lai F.: *Polym. Eng. Sci.* 1994, 34, 472.
17. Champagne M. F., Huneault M. A., Roux C., Peyrel W.: ANTEC 1998, 2453.
18. La Mantia F. P., Vinci M., Pilati F.: *Polym. Recycling* 1994, 1, 33.
19. Dimitrova T. L., La Mantia F. P., Pilati F., Toselli M., Valenza A., Visco A.: *Polymer* 2000, 41, 4817.
20. *Pol. zgłosz. pat.* 348 950 (2001).
21. Janik J., Królikowski W.: Środkowoeuropejska Konferencja „Recykling materiałów polimerowych”, Szczecin 7–9 listopada 2001r. (referat, w druku).