



UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNO-PRZYRODNICZY
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

ROZPRAWY NR 160

Bogusław Królikowski

WYTŁACZARKI DWUŚLIMAKOWE WSPÓŁBIEŻNE W KONSTYTUOWANIU MIESZANIN Z TWORZYW POLIMEROWYCH WTÓRNYCH

BYDGOSZCZ – 2012

REDAKTOR NACZELNY
prof. dr hab. inż. Józef Flizikowski

REDAKTOR DZIAŁOWY
prof. dr hab. inż. Henryk Tylicki

OPINIODAWCY
dr hab. inż. Joachim Zimniak, prof. UTP
prof. dr hab. inż. Marian Żenkiewicz

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE
mgr Aleksandra Górską, mgr inż. Daniel Morzyński

© Copyright
Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego
Bydgoszcz 2012

ISSN 0209-0597

Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego
ul. Ks. A. Kordeckiego 20, 85-225 Bydgoszcz, tel. 52 3749482, 3749426
e-mail: wydawucz@utp.edu.pl <http://www.wu.utp.edu.pl>

Wyd. I. Nakład 100 egz. Ark. aut. 7,7. Ark. druk. 8.4. Zamówienie nr 18/2012
Oddano do druku i druk ukończono w październiku 2012
Uczelniany Zakład Małej Poligrafii UTP Bydgoszcz, ul. Ks. A. Kordeckiego 20

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów.....	5
Oznaczenia maszyn przetwórczych wykorzystanych w badaniach	6
1. WSTĘP.....	7
2. PROBLEMY PRZETWARZANIA MIESZANIN	
POLIMEROWYCH	13
2.1. Podstawowe informacje dotyczące procesu wytłaczania i mieszania tworzyw polimerowych	13
2.2. Termodynamiczne warunki powstawania mieszanin polimerowych.....	14
2.3. Mieszalność polimerów i metody oceny.....	15
2.4. Układy uplastyczniające ślimakowe do konstituowania mieszanin polimerowych	21
2.5. Wybrane elementy reologii mieszanin polimerowych.....	27
2.6. Kompatybilizacja i kompatybilizatory.....	28
2.7. Struktura fazowa mieszanin polimerowych.....	31
2.8. Zastosowanie mieszanin polimerowych	34
2.9. Wnioski z analizy aktualnego stanu wiedzy	37
3. PROBLEMATYKA ROZPRAWY	39
3.1. Założenia rozprawy.....	39
3.2. Teza rozprawy.....	40
3.3. Cel główny i cele szczegółowe	40
3.4. Zakres rozprawy.....	41
4. METODYKA BADAŃ	43
4.1. Materiały do badań	43
4.2. Stanowiska badawcze	44
4.3. Warunki przetwarzania tworzyw i ich mieszanin	49
5. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MIESZANIN.....	50
5.1. Ogólny algorytm pomiarów	50
5.2. Badania strukturalne	55
5.3. Badania mechaniczne.....	56
5.4. Badania termiczne.....	57
5.5. Badania reologiczne.....	59

6. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA	60
6.1. Wyniki badań strukturalnych	60
6.2. Wyniki badań mechanicznych	79
6.3. Wyniki badań termicznych	86
6.4. Wyniki badań reologicznych	107
7. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ I WNIOSKI	112
Literatura	121
Streszczenie	133
Summary	134

Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów
(w kolejności alfabetycznej)

0R	– tworzywa pierwotne
2R-I	– tworzywa pierwotne i ich mieszaniny przetwarzane w maszynie typu W2Wz udziałem ślimaków K2
2R-II	– tworzywa pierwotne i ich mieszaniny przetwarzane w maszynie typu W2Wz udziałem ślimaków K5A
AES	– spektroskopia Augera (Auger Electron Spectroscopy)
C*	– zredukowana liczba kapilarna
C	– liczba kapilarna
C _{CR}	– krytyczna liczba kapilarna
DSC	– różnicowa kalorymetria skaningowa (Differential Scanning Calorimetry)
EFM	– mieszanie wzdłużne w przepływie (Elongational Flow Mixing)
FR	– faza rozproszona, faza zdyspergowana
FTIR	– spektroskopia w podczerwieni z transformacją fourierowską
HDT	– temperatura ugięcia pod obciążeniem (Heat Deflection Temperature)
IPN	– wzajemnie przenikająca się sieć polimerowa (Interpenetrating Polymer Network)
K2, K5A	– oznaczenia konfiguracji segmentów składowych ślimaków zastosowanych w rozprawie
LCST	– dolna krytyczna temperatura rozpuszczalności (Lower Critical Solution Temperature)
PE, LDPE	– polietylen, polietylen małej gęstości
MFR	– masowy wskaźnik szybkości płynięcia tworzywa (Melt Flow Rate)
MVR	– objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia tworzywa (Melt Volume Rate)
OIT	– czas indukcji utlenienia (Oxidizing Induction Time)
OP	– osnowa polimerowa, faza ciągła
P-1 P-5	– oznaczenie tworzyw pierwotnych przetwarzanych w maszynie jednoślimakowej W-19 (tab. 6.2)
PET	– poli(tereftalan etylenu)
PP	– polipropylen
PS	– polistyren
PVC	– poli(chlorek winylu)
SANS	– małokątowe rozproszenie neutronowe (Small Angle Neutron Scattering)
SAXS	– małokątowe rozproszenie promieni rtg (Small Angle X-ray Scattering)

SIMS	– spektroskopia masowa jonów wtórnych (Secondary Ion Mass Spectroscopy)
SIPN	– sekwencyjna wzajemnie przenikająca się sieć polimerowa (Sequential Interpenetrating Polymer Network)
SEM	– skaningowa mikroskopia elektronowa (Scanning Electron Microscopy)
S_K	– stopień krystaliczności polimeru (DSC)
TGA	– analiza termogravimetryczna (Thermogravimetric Analysis)
T_g	– temperatura przejścia szklanego (DSC)
T_K	– temperatura końca rozkładu polimeru (TGA)
T_m	– temperatura topnienia fazy krystalicznej polimeru (DSC)
T_p	– temperatura początku rozkładu polimeru (TGA)
T_{SR}	– średnia temperatura rozkładu polimeru (TGA)
UCST	– górna krytyczna temperatura rozpuszczalności (Upper Critical Solution Temperature)
VST	– temperatura mięknienia wg Vicata (Vicat Softening Temperature)
XPS	– fotoelektronowa spektroskopia rentgenowska (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Oznaczenia maszyn przetwórczych wykorzystanych w badaniach:

BTSK-20	– laboratoryjna wylączarka dwuślimakowa W2W firmy Bühler
PLUS 35	– wtryskarka laboratoryjna firmy Battenfeld
SSE	– wylączarka jednoślimakowa (Single-Screw Extruder)
TSE	– wylączarka dwuślimakowa (Twin-Screw Extruder)
TSE-W2W, W2W	– wylączarka dwuślimakowa współbieżna
W-19	– laboratoryjna wylączarka jednoślimakowa firmy Brabender

1. WSTĘP

Masowa produkcja tworzyw polimerowych w świecie w roku 2010 osiągnęła wielkość ok. 250 mln ton. W ciągu ostatnich 60 lat, od kiedy zauważa się dynamiczny rozwój technologii wielkotonowego wytwarzania różnych typów polimerów, wielkość produkcji zwiększyła się blisko 200-krotnie.

Dynamiczny rozwój technologii wytwarzania i przetwarzania tworzyw polimerowych dotyczy również Polski, jednakże w 2010 r. ich ilość nie przekroczyła 1,5% mas. produkcji światowej [76].

Wytwarzanie wyrobów z tworzyw powoduje w dalszej perspektywie występowanie nowych zjawisk, jakimi są:

- konieczność opracowywania konstrukcji maszyn przetwórczych o większej wydajności, zapewniających prawidłowe i efektywne przetwarzanie tworzyw,
- poszukiwanie nowych rozwiązań, przede wszystkim układów uplastyczniających wyłaczarek, zapewniających możliwość przetwarzania szerokiego asortymentu tworzyw i mieszanin tworzywowych,
- wzrastająca ilość odpadu tworzyw użytkowych,
- występująca w strumieniu odpadów użytkowych coraz większa ilość najróżniejszych mieszanin i kompozycji polimerowych,
- kłopoty z segregacją odpadów na poszczególne asortymenty tworzyw.

W najbliższych latach ilość polimerowych odpadów użytkowych będzie się zwiększać. Ocenia się obecnie, że w wielu krajach wielkość użytkowych odpadów tworzyw polimerowych w całkowitych narodowych odpadach komunalnych osiąga poziom ilości przetwarzanych polimerów w skali roku.

Jednym z ważniejszych problemów recyklingu tworzyw, zarówno materiałowego, jak i surowcowego, jest odzyskanie poszczególnych tworzyw z ogólnej masy odpadów. Nie zawsze jest to możliwe. Istnieją na rynku krajowym firmy oferujące tworzywa użytkowe posegregowane, myte, o odpowiedniej granulacji, ale ich cena w wielu przypadkach niewiele odbiega od cen tworzyw pierwotnych. Zdarza się, że użytkowe tworzywa wtórne, a również często odpady technologiczne i produkcyjne występują zanieczyszczone innymi tworzywami, jak np. PE i PS w przypadku dwuwarstwowych pudełek do pakowania wyrobów tłuszczowych lub mleczarskich, PET i PE w przypadku jednorazowych opakowań PET do napojów zawierających nakrętkę z PE lub wyselekcjonowanego odpadu poliolefin z folii opakowaniowych zawierającego PE i PP. W każdym przypadku należy dobrze poznać źródło pochodzenia odpadu, jego skład ilościowy i jakościowy, stopień zanieczyszczenia.

Wytwarzanie mieszanin polimerowych jest szczególnym przypadkiem modyfikacji fizycznej polimerów. Obok modyfikacji chemicznej, w której zmiany dotyczą struktury wewnętrznej polimerów na poziomie łańcucha węglowego, wywoływane w najróżniejszy sposób, modyfikowanie fizyczne w postaci mieszania tworzyw dotyczy ujednoludnienia fizycznego dwu składników miesza-

ny, tzn. osnowy polimerowej i frakcji rozproszonej z uwzględnieniem odpowiedniej dyspersji i dystrybucji cząstek obu składników względem siebie. Operację taką nazywa się napełnianiem [162].

W ostatnich latach kompozycje polimerowe w postaci najróżniejszych modyfikacji fizycznych zdobywają coraz większe uznanie wśród przetwórców, a przede wszystkim użytkowników wyrobów z tworzyw, które mają zastosowanie praktyczne. Coraz częściej do modyfikacji fizycznej tworzyw polimerowych stosuje się najróżniejsze substancje, o których będzie mowa w dalszej części rozprawy.

Do modyfikacji fizycznej tworzyw polimerowych stosuje się najczęściej substancje stałe o odpowiednim stopniu rozdrobnienia. Są to przede wszystkim barwniki, pigmenty, napełniacze organiczne i nieorganiczne, materiały wzmacniające – najczęściej substancje typu włóknistego, proszkowego, kulki szklane lub ich mieszaniny – tzw. napełniacze hybrydowe [143]. Dodatek modyfikatorów poprawia pewne właściwości fizykochemiczne, a inne pogarsza. Wynika to z różnego wzajemnego oddziaływania pomiędzy cząsteczkami polimeru a substancją modyfikującą. W ostatnich latach [108] zauważa się coraz częściej stosowanie do modyfikacji tworzyw, materiałów rozdrabnianych do skali mikro, submikro lub nano lub też z natury swej posiadających już taki stan. Wstępne doświadczenia wskazują [143], że jest to bardzo obiecująca, szybko rozwijająca się dziedzina wiedzy, niosąca za sobą wiele nowych możliwości, dotychczas niespotykanych przy użyciu tradycyjnych modyfikacji.

Istnieje wiele metod klasyfikowania modyfikatorów typu napełniaczy [74, 79]. Wydaje się jednakże, że najkorzystniejsze są takie, które dotyczą rozmiarów cząstek i spełnianej funkcji. Zatem w zależności od rozmiaru cząstek różni się następujące rodzaje napełniaczy [74, 79, 155] – tabela 1.1.

Tabela 1.1. Klasyfikacja substancji napełniających ze względu na rozmiary cząstek

Typy napełniaczy	Wielkość cząstek, μm
aktywne – funkcyjne (o działaniu wzmacniającym)	0,01 do 0,1
Półaktywne	0,1 do 1,0
bierne (ekstendery)	1 do 50
„pogarszające” właściwości polimeru	50 do 100

Z powyższego zestawienia wynika, że im mniejsze są cząstki napełniacza, tym skuteczność jego działania jest większa. Osnowa polimerowa stanowi zespolenie całej mieszaniny spowodowane adhezją elementarnych cząstek napełniacza do polimeru. Jeżeli jest ona większa niż kohezja cząstek napełniacza między sobą, następuje rozkład struktury całej mieszaniny. Mniejsze cząstki łatwiej dają się „skleić” i tworzą bardziej trwałą strukturę [137, 163-168].

Podobny problem jak w przypadkach opisanych powyżej stanowi mieszanie tworzyw polimerowych, które dotyczy ujednoludnienia całej mieszaniny [10, 11, 40, 41, 78]. Dokonać tego można za pomocą różnych typów maszyn

przetwórczych opisanych w następnych rozdziałach. Polimery są niemieszalne ze sobą lub mieszalne tylko w niewielu przypadkach (tab. 1.2).

Tabela 1.2. Podatność mieszania różnych termoplastycznych tworzyw polimerowych [160]

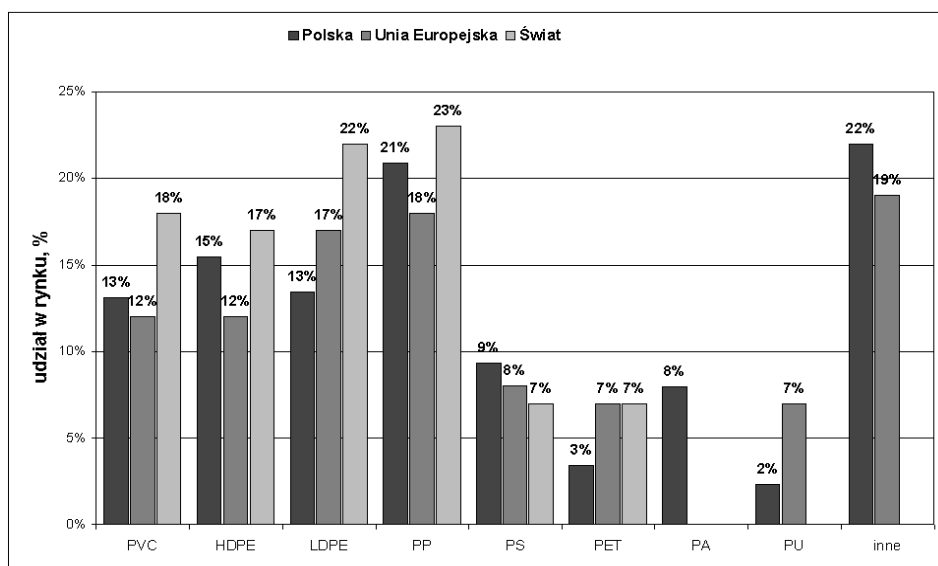
	PS	SB	SAN	ABS	PA	PC	PMMA	POM	PVC	PP	LDPE	HDPE	PBT
SB	1												
SAN	6	6											
ABS	6	6	1										
PA	5	4	6	6									
PC	6	5	2	2	6								
PMMA	4	4	1	1	6	1							
POM	6	6	6	5	6	6	5						
PVC	6	6	2	3	6	5	1	6					
PP	6	6	6	6	6	6	6	6	6				
LDPE	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6			
HDPE	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	1		
PBT	6	6	6	6	5	5	1	6	6	6	6	6	
PET	5	5	6	5	5	1	6	6	6	6	6	6	6

Oznaczenia: 1 – bardzo dobrze mieszalne, 6 – niemieszalne

Rozprawa jest wynikiem wielu lat pracy autora w dziedzinie technologii przetwórstwa, modyfikowania oraz recyklingu tworzyw polimerowych i dotyczy warunków zagospodarowania tworzyw polimerowych wtórnych, które znajdują się w ogólnych zasobach pozostałości komunalnych (zwanym potocznie odpadami). Na podstawie analizy literaturowej, wyników badań laboratoryjnych i wcześniejszych doświadczeń starano się określić możliwości praktycznego wykorzystania mieszanin z tworzyw polimerowych wtórnych, które znajdują się w kraju w zasobach tworzyw wtórnych, tj. polietylenu (PE), polipropylenu (PP), polistyrenu (PS), poli(tereftalanu etylenu) (PET), poli(chlorku winylu) (PVC).

Rozprawa dotyczy problemu recyklingu, tj. odzyskania i zagospodarowania tworzyw polimerowych wtórnych, które znajdują się w ogólnej masie odpadów poużytkowych w kraju. Corocznie problem ten dotyczy w kraju ok. 1,7 mln ton tworzyw wtórnych, w tym ok. 0,8 mln ton pochodzących z poużytkowych opakowań, przy ilości przetwarzanych tworzyw na poziomie ok. 3 mln ton w roku 2011 [76]. Zużycie tworzyw polimerowych w Polsce w roku 2010 wyniosło ok. 50 kg/osobę, w porównaniu do 124 kg/osobę w Europie Zachodniej [107]. Rysunek 1.1 obrazuje procentowe zużycie różnych tworzyw polime-

rowych w kraju, Unii Europejskiej i na świecie w roku 2009. Dane dotyczące Unii Europejskiej uzupełniono o zużycie tworzyw również w Norwegii i w Szwajcarii opierając się na raporcie Plastics Europe Market Research Group (PEMRP), dotyczącego roku 2009 [7].



Rys. 1.1. Porównanie zużycia różnych tworzyw polimerowych w kraju, Unii Europejskiej i na świecie w roku 2009 [7]

Orientacyjny skład jakościowo-ilościowy wtórnych tworzyw w Polsce, dotyczący przede wszystkim ich podstawowych rodzajów, tj. PE, PET, PP, PS, PVC i zmian ich udziałów w latach 1994-2008, podano w tabeli 1.3. Uważa się, że w latach następnych struktura jakościowo-ilościowa odpadu tworzyw w kraju pozostanie taka sama jak w roku 2008, natomiast zwiększy się całkowita ilość tworzyw odpadowych, w roku 2012 przewiduje się wzrost odpadów z opakowań do ilości ok. 1 300 tys. ton [63, 76, 80, 107].

Rozwój technologii wytwarzania nowych gatunków tworzyw, jak np. polipropylenu przy użyciu katalizatorów metalocenowych, zarówno jako tworzywa konstrukcyjnego, jak również przeznaczonego do wytwarzania folii o wysokiej przezroczystości do celów opakowaniowych, a także szerokie stosowanie polistyrenu przeznaczonego do tego samego celu, powoduje wzmożone ich użycie do produkcji opakowań. Zmiany ilościowe w wykorzystaniu tych dwu asortymentów tworzyw powodują duże zmiany w strukturze jakościowo-ilościowej tworzyw wtórnych. Ilość poli(tereftalanu etylenu), który od początku lat 90. XX wieku jest w coraz większym stopniu używany w Polsce do celów opakowaniowych, powoduje niewielkie zmiany w tej strukturze. Ograniczenia stosowania w ostatnich latach poli(chlorku winylu) do wytwarzania przedmio-

tów codziennego użytku i innych wyrobów, wpłynęły istotnie na ww. strukturę odpadów jak wynika z tabeli 1.3.

Tabela 1.3. Zmiany składu ilościowo-jakościowego tworzyw wtórnych w latach 1994-2008 roku [63, 80, 107, 150, 152]

Rodzaj tworzywa	Rok 1994, % mas.	Rok 2008, % mas.
LDPE	67	42
PET	17	21
PP	6	20
PS	4	15
PVC i inne tworzywa	6	2
Sumarycznie, % mas.	100	100

W pracy przedstawiono modyfikację fizyczną polimerów za pomocą innego polimeru rozdrabnianego w specyficznych warunkach. Po to, aby uzyskać rzeczywisty obraz faktycznego wpływu operacji przetwarzania dwuślimakowego współbieżnego na właściwości sporządzanych mieszanin polimerowych z tworzyw wtórnych, badania prowadzono na tworzywach pierwotnych (o standardowej granulacji, tj. ok. 3-4 mm).

W dalszej perspektywie wyniki badań będą mogły być wykorzystane w recyklingu tworzyw, gdy po wykonaniu dodatkowych operacji, tj.: wstępnym wyselekcjonowaniu, oczyszczeniu i rozdrobnieniu poszczególnych tworzyw otrzymane w podobny sposób mieszaniny, o składzie występującym statystycznie w ogólnej masie odpadów, zastosowane zostaną jako pełnowartościowy surowiec wtórny do dalszego przetwórstwa. Zakłada się, że mieszaniny tworzyw będą przetwarzane bez kompatybilizatorów. Za odpowiednie wymieszanie składników odpowiedzialny będzie odpowiednio dobrany układ uplastyczniającej maszyny przetwórczej.

Problemy, jakie starano się rozwiązać, to: określenie zmian zachodzących we właściwościach wytrzymałościowych – mechanicznych, termicznych i reologicznych powstałych mieszanin polimerowych w zależności od ich struktury uzyskanej z udziałem odpowiednich konstrukcji ślimaków, określenie jakości ujednolodzenia mieszanin, wielkości cząstek fazy rozproszonej w osnowie polimerowej, ocena zjawisk występujących na granicy faz tworzyw. Wyniki badań zamieszczone w rozprawie mogą stanowić wkład do dynamicznie rozwijających się dziedzin techniki jakimi są przetwórstwo mieszanin polimerowych oraz konstrukcja urządzeń przetwórczych do tego celu. Zastosowanie maszyny przetwórczej, jaką jest wytłaczarka typu TSE-W2W (tj. dwuślimakowa współbieżna), do badań zasadniczych jest kontynuacją wcześniej realizowanych przez Instytut IMPiB prac dotyczących modyfikowania tworzyw i otrzymywania kompozycji polimerowych metodą wytłaczania.

Podjęta tematyka jest nowością w stosunku do problematyki przedstawionej w analizowanych pracach cytowanych w rozprawie. W analizowanych pracach nie znaleziono odniesienia zarówno do składów badanych w pracy mieszanin polimerowych, jak i do konstrukcji zastosowanych ślimaków, stąd autor oparł się na wcześniejszych wynikach badań oceny efektywności uplastyczniania i ujednordniania mieszanin prowadzonych w Instytucie, za pomocą wytłaczanych kompozycji typu poliolefiny – napelniać proszkowy [81-88, 137-139, 163-168].

Rozprawa dotyczy dyscypliny: „Budowa i eksploatacja maszyn”, a w szczególności wytłaczarek dwuślimakowych współbieżnych i ich zastosowania do przygotowywania mieszanin polimerowych z tworzyw termoplastycznych, głównie poużytkowych, poddawanych recyklingowi. Do celów mieszania można stosować układy mieszające o różnych rozwiązaniach konstrukcyjnych, które będą opisane w punkcie 2.4. Doświadczenia autora wykazują, że sposób wytłaczania dwuślimakowego współbieżnego TSE-W2W w dotychczasowych badaniach sprawdził się najlepiej, szczególnie w przypadkach gdy konieczne jest ograniczenie operacji przetwórczych związanych z występowaniem sił ścinających i obciążeniem cieplnym, np. do wytwarzania koncentratów tworzyw konstrukcyjnych z napelniającymi włóknistymi, proszkowymi, hybrydowymi lub koncentratów barwnych.

2. PROBLEMY PRZETWARZANIA MIESZANIN POLIMEROWYCH

2.1. Podstawowe informacje dotyczące procesu wytłaczania i mieszania tworzyw polimerowych

Jak wynika z analizy literatury [34, 44, 133, 141, 159], do konstytuowania mieszanin z tworzyw polimerowych prowadzone były próby zastosowania tradycyjnych wytłaczarek ślimakowych.

Wytłaczanie ślimakowe jest najpopularniejszym sposobem przetwarzania tworzyw polimerowych. Jest to przede wszystkim metoda ciągła. Polega na działaniu termicznym, jakiemu poddawane jest tworzywo we wnętrzu maszyny przetwórczej – wytłaczarki, której układ uplastyczniający składa się ze ślimaka lub ślimaków o odpowiedniej konstrukcji i cylindra, w którym ten ślimak się porusza. W konstrukcji ślimaka wyodrębnia się cztery podstawowe strefy funkcjonalne: zasypu, zasilania, przemiany i dozowania [133]. Jednakże rozwój konstrukcji układów uplastyczniających zarówno jedno-, jak i wieloślimakowych spowodował konieczność bardziej szczegółowego podziału stref, co przedstawiono dokładnie w punkcie 2.4 na rysunkach 2.5 i 2.6.

W wytłaczaniu dwuślimakowym współbieżnym możliwość zastosowania segmentowej budowy współpracujących ze sobą ślimaków wprowadza rozwinięcie strefy zasilania i przemiany, odpowiedzialne za uplastycznianie przetwarzanych tworzyw i intensywne mieszanie poprzez wprowadzenie nowej funkcji ścinająco-mieszającej obok istniejącej już funkcji transportującej. Segmentowa (modułowa) budowa ślimaków pozwala na ustalenie odpowiedniej konfiguracji segmentów ślimaka celem regulowania tych funkcji. Taką możliwość wykorzystano w rozprawie.

Pierwsze mieszaniny polimerowe zaczęły powstawać już w momencie pojawienia się na rynku tworzyw polimerowych wytwarzanych w skali przemysłowej. Główną ideą było modyfikowanie właściwości już istniejących tworzyw, najczęściej mechanicznych, w celu rozszerzenia ich zakresu stosowania, tj. aby poprawić ich elastyczność lub zmniejszyć ich sztywność. Pierwszymi tworzywami użytkowymi, których zakres stosowania starano się poszerzyć były: polistyren – modyfikowany elastomerami celem poprawy uduchowienia oraz polichlorek winylu – modyfikowany zmiękczacami polimerowymi celem obniżenia kruchości [150, 152].

Z czasem tworzywa zaczęto szeroko stosować w produkcji elementów konstrukcji maszyn, konstrukcji budowlanych, motoryzacyjnych czy sprzętu sportowego. Gama możliwości aplikacyjnych tworzyw bardzo się poszerzyła, nie tylko pod względem poprawy właściwości mechanicznych, ale także obniżenia ceny, możliwości drukowania, klejenia, odporności na rozpuszczalniki i czynniki chemiczne, zadrapania, wysokie i niskie temperatury, wilgoć, przebiecia elektryczne itp.

Począwszy od lat 60. XX wieku zauważa się, obok technologii syntezy nowych polimerów, także rozwój technologii otrzymywania mieszanin polimerowych o znaczeniu komercyjnym. Mieszaniny takie charakteryzują się właściwościami przewyższającymi dotychczas stosowane materiały tradycyjne, a często także te, reprezentowane przez homopolimery. Ocenia się, że pod koniec XX wieku ok. 30% wszystkich tworzyw używano w postaci kompozytów, a ok. 50% w postaci mieszanin polimerowych [150]. Przewiduje się, że w dalszej perspektywie większość wyrobów z tworzyw będzie wytwarzana z polimerowych układów wieloskładnikowych [8, 81], gdyż rozwijanie technologii mieszania polimerów i sporządzania mieszanin polimerowych jest bardziej ekonomiczne niż opracowywanie technologii wytwarzania nowych polimerów [80].

2.2. Termodynamiczne warunki powstawania mieszanin polimerowych

Rozważania na temat problemu mieszanin polimerowych wprowadzają nową terminologię do dziedziny przetwórstwa polimerów. W literaturze rozróżnia się takie pojęcia, jak: mieszanina polimerów [133], wzajemnie termodynamicznie mieszalne polimery, uplastyczniony polimer, kompatybilizacja, kompatybilizacja reaktywna czy faza pośrednia (warstwa międzyfazowa – *interphase*) [9, 32, 50, 53, 103, 112, 115, 122, 148, 149, 158].

Ze względu na różnorodność pojęć w zakresie konstytuowania mieszanin z tworzyw, dla celów porządkowych wprowadzono następujące określenia i objaśnienia:

- przygotowanie mieszanin polimerowych, a więc mieszanie, jest zwane także czasami kompaundowaniem (*compounding*); nie są to jednakże pojęcia tożsame i różnica między nimi zostanie opisana w dalszej części pracy,
- mieszanina polimerów jest to układ co najmniej dwu polimerów lub kopolimerów, zawierająca więcej niż 2% mas. jednego ze składników. Często stosowana jest również nazwa: kompozycja polimerowa, jeżeli w układzie znajdują się inne składniki niż polimery,
- wzajemnie mieszalne polimery są to jednorodne układy polimerów na poziomie cząsteczkowym. Termodynamicznie są one związane z ujemną wartością swobodnej energii mieszania, w przybliżeniu równej ciepłu mieszania [23, 36, 42, 60]:

$$\Delta G_{\text{mix}} \approx \Delta H_{\text{mix}} \leq 0 \quad (2.1)$$

i dodatnią wartością drugiej pochodnej po stężeniu:

$$\delta^2 \Delta G_{\text{mix}} / \delta \varphi^2 > 0 \quad (2.2)$$

gdzie:

- ΔG_{mix} – jest swobodną energią mieszania,
- ΔH_{mix} – jest entalpią (ciepłem) mieszania,
- φ – jest frakcją objętościową osnowy polimerowej.

Swobodna energia układu jest parametrem zależnym od temperatury zgodnie z zależnością Gibbsa:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (2.3)$$

gdzie:

T – temperatura,
 ΔS_{mix} – entropia mieszania,

- stop polimeru jest to niemieszalna, kompatybilizowana mieszanina polimerów,
- kompatybilizacja jest procesem modyfikowania właściwości międzyfazowych w mieszaninie polimerów niemieszalnych, polegającym na obniżeniu wartości współczynnika napięcia międzyfazowego, stabilizacji wymaganej morfologii wobec naprężeń związanych z przetwórstwem i poprawie współdziałania faz w stanie stałym, tj. w tworzeniu stopu polimeru [1-3, 8, 15, 17, 19, 52, 73, 89, 105, 110, 132],
- kompatybilizacja reaktywna jest procesem dokonanym podczas przetwarzania reaktywnego, np. podczas mieszania składników lub przygotowania mieszanin polimerowych (compoundowania) za pomocą urządzeń działających w sposób ciągły lub periodyczny, przed zasadniczą operacją formowania metodą wytłaczania lub wtryskiwania [27, 29, 48, 67, 77, 126, 128, 134, 156],
- faza pośrednia – warstwa międzyfazowa (*interphase*) jest to trzecia faza wynikająca, w przypadku mieszanin binarnych, z wzajemnej dyfuzji cząstek tworzyw lub kompatybilizacji. Grubość takiej warstwy, w zależności od składników mieszaniny i sposobu kompatybilizacji, może wynosić od 2 do 60 nm. Faza pośrednia jest w wielu przypadkach odpowiedzialna za wytrzymałość mechaniczną nowej kompozycji, jak również za stabilizację morfologii mieszaniny.

2.3. Mieszalność polimerów i metody oceny

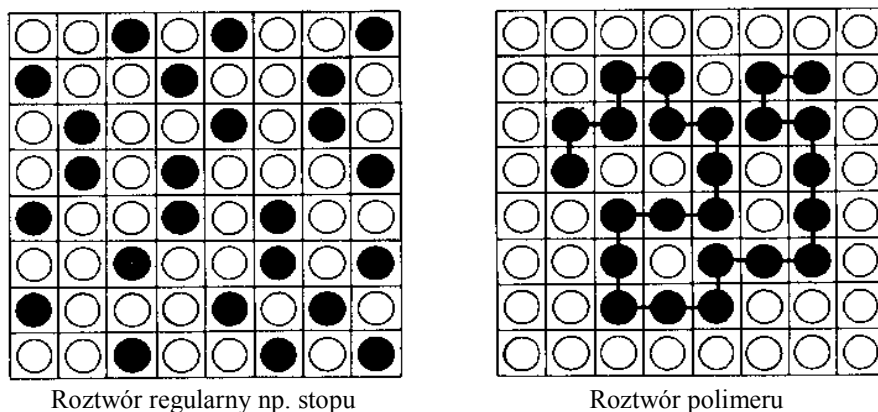
Jednym z ważniejszych problemów w przetwórstwie tworzyw jest wytwarzanie mieszanin tworzyw polimerowych, które najczęściej tworzą układy niemieszalne termodynamicznie i są niekompatybilne [2, 3, 56-58, 109]. W wielu przypadkach w praktyce występują mieszaniny wizualnie jednorodne, o właściwościach takich samych lub nieco lepszych niż polimery składowe. Makroskopowy wygląd mieszaniny nie świadczy o stopniu wymieszania składników ani o udziale reakcji mechanochemicznych [40-56].

W ciągu ostatnich lat ukazało się bardzo wiele publikacji o zasięgu światowym dotyczących zagadnienia przetwórstwa polimerowych układów wieloskładnikowych. Należy wyróżnić tutaj prace takich uczonych jak Huneault, Shi [2, 3, 56-58, 109], Utracki [150, 151] czy Potente [87, 116, 117], których wkład w dziedzinie przetwarzania mieszanin polimerowych jest znaczący.

Mieszalność polimerów jest pojęciem z zakresu termodynamiki, związanym ze stanem ciekłym lub szklistym. Definicja jest jednoznaczna. W przypadku mieszanin polimerowych niemieszalność jest regułą, podczas gdy mieszal-

ność jest zjawiskiem rzadkim, występującym w odpowiednich warunkach, określanym za pomocą takich parametrów jak: stężenie, ciśnienie, temperatura, poziom naprężeń czy właściwości cząsteczek [46, 95, 101, 104, 119, 129, 157].

Teoria opisująca mieszalność polimerów powstała w latach 40. XX wieku. Jej twórcami byli Flory i Huggins [148, 149]. W późniejszych latach była modyfikowana przez Paintera, Guigleya i Coleman [23]. Podstawy tej teorii tworzy tzw. model sieciowy rozpatrywany jako układ, w którym węzeł sieci obsadzony jest przez segment (mer) jednego z polimerów składowych mieszaniny, a usytuowanie łańcuchów polimerowych składnika A i B jest przypadkowe. Teorię opracowano początkowo dla układów złożonych z małych cząsteczek, a następnie rozszerzono na systemy z udziałem modelowych polimerów. Poczyniono przy tym założenie, że polimer składa się z połączonych ze sobą elementów, z których każdy zajmuje jedno miejsce w „sieci” (układy elementów składowych). Schematycznie model sieciowy przedstawiono na rysunku 2.1.



Rys. 2.1. Schematyczne przedstawienie sieciowego (kratkowego) modelu roztworu polimeru w porównaniu do roztworu regularnego [6]

Entalpia mieszania ΔH_{mix} jest opisywana za pomocą różnicy energii oddziaływań cząsteczek dwu polimerów składowych A i B w stosunku do energii oddziaływań cząsteczek samych polimerów.

$$\Delta H_{\text{mix}} = V_{\text{mix}} (\delta_A - \delta_B)^2 \varphi_A \varphi_B \quad (2.4)$$

lub

$$\Delta H_{\text{mix}} = RT \varphi_A \varphi_B \chi_{AB}, \quad (2.5)$$

natomiast

$$\chi_{AB} = V_{\text{mix}}/RT (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (2.6)$$

gdzie:

- V_{mix} – objętość mieszaniny,
- δ_A, δ_B – parametry rozpuszczalności składników,
- φ_A, φ_B – udziały objętościowe składników,
- χ_{AB} – współczynnik oddziaływań międzycząsteczkowych.

Dwa parametry charakteryzują najczęściej te oddziaływania [5, 68, 124].

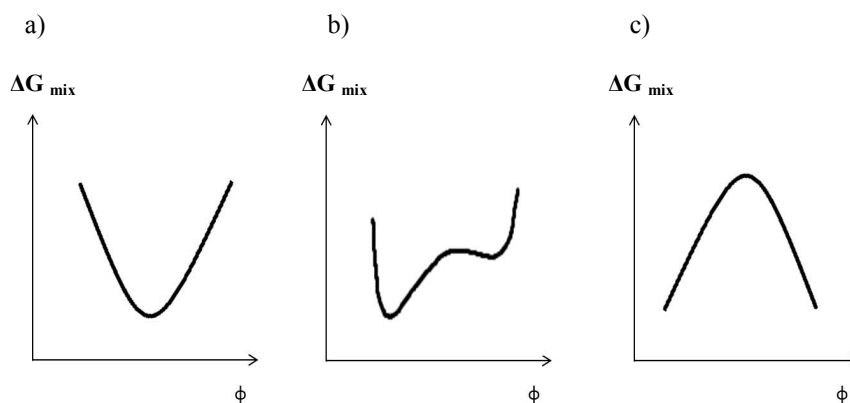
Są to:

- parametr rozpuszczalności Hildebranda (δ),
- współczynnik oddziaływania Flory’ego-Hugginsa (χ).

Dodatkowym warunkiem mieszalności polimerów jest osiągnięcie krytycznych parametrów mieszaniny, których przekroczenie prowadzi do separacji faz [24, 39, 50, 55, 66, 69-71, 122, 131, 146, 147]. Zostaną one opisane poniżej.

Mieszanina polimerowa może tworzyć układ jednofazowy lub składający się z dwu niezależnych faz o różnych stężeniach składników. Informacje takie można uzyskać z przebiegu funkcji zależności zmiany swobodnej energii mieszania ΔG_{mix} od stężenia jednego ze składników mieszaniny ϕ :

$$\Delta G_{\text{mix}} = f(\phi). \quad (2.7)$$

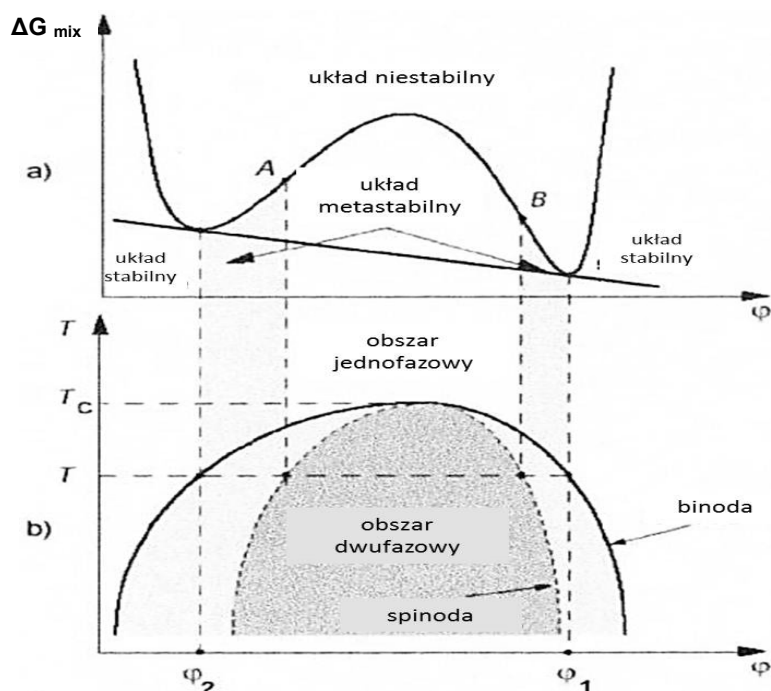


Rys. 2.2. Zależność zmian swobodnej energii mieszania od stężenia składnika kompozycji binarnej obrazująca stabilność mieszaniny polimerowej [119]: a) – mieszalność nieograniczona, b) – mieszalność ograniczona, c) – brak mieszalności

Jeżeli wzajemna mieszalność składników jest nieograniczona, to wykres $\Delta G_{\text{mix}} = f(\phi)$ tworzy w całym zakresie krzywą a); przy ograniczonej mieszalności krzywa przyjmuje kształt złożony o zmieniającym się znaku w poszczególnych punktach przegięcia b). Gdy mieszalność nie zachodzi to krzywa $\Delta G_{\text{mix}} = f(\phi)$ przyjmuje kształt c). Kształt funkcji $\Delta G_{\text{mix}} = f(\phi)$ dla danego układu dwu polimerów zmienia się w funkcji temperatury. Gdy mieszalność jest częściowa (rys. 2.2b), na krzywej widoczne są trzy punkty przegięcia (dwa minima oraz jedno maksimum). Zbiór punktów opisywanych tą krzywą, wyznaczonych dla różnych temperatur zwany jest krzywą spinodalną (spinodą) [23, 36, 42, 60, 119]. Schemat powstawania układu fazowego dla częściowo mieszalnych składników wg rys. 2.2b przedstawia rys. 2.3.

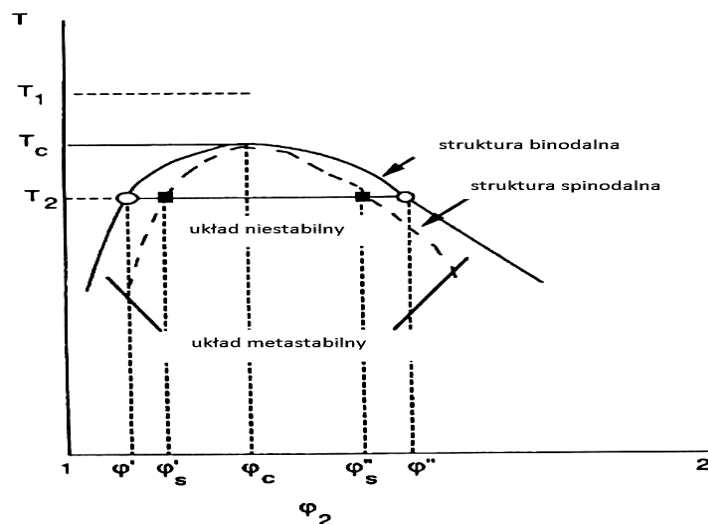
Dyspersgowanie frakcji rozproszonej w osnowie polimerowej wywołuje dodatnią zmianę entropii. Struktura fazowa układu zależna jest od szybkości dyfuzji składników, a ta z kolei od ich lepkości. Procesy dyfuzyjne zachodzą

bardzo wolno. Entalpia ma większe znaczenie dla mieszalności układu. Jeżeli podczas mieszania składników wydzielą się ciepło, oznacza to, że układ jest mieszalny. W większości mieszanin polimerowych efekt cieplny jest ujemny lub bliski zeru oznaczający słabą mieszalność lub niemieszalność składników.



Rys. 2.3. Schemat powstawania diagramu fazowego dla częściowo mieszalnego układu polimerowego (wg rys. 2.2b) [119]

Mechaniczne zmieszanie składników wywołuje powstawanie układów mikroheterogenicznych, tzn. w osnowie polimerowej (OP) zdyspergowana jest faza rozproszona (FR) w postaci drobnych cząstek zwanych domenami. Są one niestabilne zarówno pod względem wielkości, jak i kształtu. Po wymieszaniu i po wyłączeniu działania mechanicznego struktura taka ustala się w danej temperaturze przetwórstwa. Obniżanie temperatury do warunków pokojowych, tj. podczas chłodzenia wywołuje tendencję do separacji faz. Można to zauważyć na rysunku poglądowym, obrazującym zachowanie się mieszaniny w zależności od temperatury (rys. 2.4), który jest uszczegółowieniem rysunku 2.3.



Rys. 2.4. Zależność temperatury mieszalności od objętościowego udziału wzajemnego składników kompozycji polimerowej [152]

Punktem wskazującym na rozwarstwianie się struktury jest temperatura krytyczna T_c układu. Jeżeli układ staje się niestabilny podczas obniżania temperatury, to punkt ten nazywamy Górną Krytyczną Temperaturą Rozpuszczalności (UCST). Jeżeli układ staje się niestabilny podczas podwyższania temperatury, to punkt ten nazywamy Dolną Krytyczną Temperaturą Rozpuszczalności (LCST) [152]. Większość mieszanin polimerowych wykazuje zachowanie LCST, podczas gdy zachowanie typu UCST przeważa w roztworach.

Hipotetyczny przypadek gdy $T = T_2$, został przedstawiony na rysunku 2.4. W punktach ϕ_s' i ϕ_s'' w przedziale $(\phi' \text{ i } \phi'')$ zależność $\delta^2 \Delta G_{\text{mix}} / \delta \phi^2$ zmienia znak. W przedziale (ϕ_s', ϕ_s'') druga pochodna jest ujemna i zachodzi spontaniczna separacja faz. Jest to tzw. separacja spinodalna. Jednakże w przedziałach (ϕ', ϕ_s') i (ϕ_s'', ϕ'') druga pochodna jest dodatnia, ale separacja fazowa obniża swobodną energię układu [24, 39, 50, 55, 66, 69-71, 122, 131, 146, 147]. Jest to obszar metastabilny, gdzie małe fluktuacje stężenia nie prowadzą do separacji fazowej. Separacja fazowa wywoływana jest obecnością większych fluktuacji stężenia prowadzących do nukleacji czyli zarodkowania nowej fazy. Wymaga ona jednak odpowiedniej energii aktywacji. Granica pomiędzy stabilnym jednofazowym układem a obszarem metastabilnym jest zwana binodalną (binoda), podczas gdy granica pomiędzy układem metastabilnym a obszarem niestabilnym jest zwana spinodalną (spinoda), dla której druga pochodna $\delta^2 \Delta G_{\text{mix}} / \delta \phi^2$ jest równa 0. Zatem binoda i spinoda dzielą diagram fazowy na trzy obszary:

- jednofazowy – na zewnątrz ramion binody,
- dwufazowy metastabilny – zawarty między binodą a spinodą,
- dwufazowy – pomiędzy ramionami spinody.

Rysunek 2.4 obrazuje w jasny sposób zjawisko mieszalności składników układu polimer 1/polimer 2 w zależności od wzajemnego udziału masowego oraz od temperatury.

Istnieje wiele metod, które stosuje się do oceny mieszalności polimerów. Charakteryzują się one jednak często pewnymi ograniczeniami, jak również różną czułością. Wyróżnia się następujące podstawowe metody [9, 16, 25, 26, 32, 33, 35, 46, 51, 53]:

- mikroskopowe,
- kalorymetryczne,
- spektroskopowe,
- rozproszenia promieniowania neutronowego.

Metody mikroskopowe

Do oceny struktury fazowej (morfologii) mieszaniny używane są metody: skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) i transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM). Metoda SEM określa morfologię powierzchni, m.in. przełomów próbek uzyskanych w niskich temperaturach, natomiast TEM stosuje się do określenia różnicy gęstości próbki w przypadku, gdy próbka jest cieńsza niż $0,2\ \mu\text{m}$. Obie metody stają się bardziej efektywne przy zastosowaniu selektywnych znaczników kontrastujących dla jednej z dwu faz mieszaniny. Jako znaczników używa się tlenków nieorganicznych OsO_4 lub RuO_4 [149, 150, 152].

Metody kalorymetryczne

Inną z metod do oceny mieszalności jest określenie temperatury przejścia szklistego T_g , parametru względnie łatwego do określenia podczas badań metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Wykrycie pojedynczej temperatury przejścia szklistego T_g w mieszaninie polimerów jest miernikiem mieszalności układu. Metoda ta jednak jest nieefektywna w przypadku gdy ilość fazy rozproszonej jest mniejsza niż 10% mas. oraz w przypadku gdy wartości T_g obu faz różnią się mniej niż 10°C . Pojedyncza wartość T_g wskazuje na wielkość domen w mieszaninie w granicach 2-15 nm. Zauważa się więc czasami występowanie pojedynczego piku T_g w układach polimerowych niemieszalnych, kiedy wielkość domeny jest wystarczająco mała, nie przekraczająca 30 nm. Stwierdzono także, że pojedyncza wartość T_g nie obrazuje w sposób właściwy mieszalności z punktu widzenia termodynamicznego, ale raczej stopień dyspersji cząstek polimerów. Taka mieszanina polimerów zachowuje się i daje się przetwarzać jak jednofazowa struktura, np. homopolimer. Rozmiar takiej domeny jest większy niż obserwowany w mieszaninach, które stosują się do termodynamicznej definicji mieszalności [64, 65, 92, 95, 101, 103, 104, 106, 114].

Metody spektroskopowe

Dla określania stopnia mieszalności stosuje się także: magnetyczny rezonans jądrowy (NMR) w stanie stałym o wysokiej rozdzielczości oraz badanie

próbek w podczerwieni (FTIR), umożliwiające bezpośrednią identyfikację segmentów obecnych w kopolimerach blokowych składowych polimerów. Szczególnie wartościową cechą metody FTIR jest zdolność do dokładnego określenia fazy pośredniej poprzez identyfikację reakcji międzycząsteczkowych na podstawie wiązań wodorowych i drgań rotacyjnych wiązań C-H. Rozdzielczość takich metod dotyczy wielkości domen 1-2 nm.

Rozpowszechnioną metodą badań struktur fazowych jest mikroskopia sił atomowych (AFM). Nadaje się ona szczególnie do badania powierzchni, tzn. określania jej morfologii i topografii faz.

Użyteczną metodą jest także technika fluorescencyjna pomiaru stanów wzbudzonych wiązań π w polimerach składowych mieszanin. Można z nich wnioskować o konformacji łańcuchów tych polimerów [120, 121, 123, 127, 129, 142, 150, 152, 153, 157].

Metoda rozproszenia promieniowania neutronowego

Metoda rozproszenia małokątowego strumienia neutronów (SANS) jest specyficzną metodą spektroskopową do badania struktur różnych materiałów występujących pod postacią roztworów wodnych, ciała stałego, proszku lub kryształów. Charakteryzuje się czułością w granicach wielkości cząstek od 1 nm do 1 μ m. Dostarcza ona ważnych informacji nt. zastosowań technicznych i danych nt. agregacji cząstek, defektów materiałowych, koloidów, segregacji w mieszaninach, polimerów, makrocząsteczek.

Pochodnymi tej metody jak również metodami uzupełniającymi są: małokątowe rozproszenie promieni rentgenowskich (SAXS) i rozproszenie światła. Rozproszenie światła może być wykryte wtedy, kiedy rozmiar cząstki powodującej zakłócenie jednorodności kompozycji przekracza wartość 100 nm a różnica w wartości współczynnika załamania światła składników kompozycji jest większa niż 0,01.

Z innych metod eksperymentalnych należy wymienić mniej popularne, ale nowe w zastosowaniu: spektroskopię masową jonów wtórnych (SIMS), spektroskopię rentgenowską fotoelektronów (XPS) czy spektroskopię elektronów Augera (AES) [46, 95, 101, 129, 150, 152, 157].

2.4. Układy uplastyczniające ślimakowe do konstytuowania mieszanin polimerowych

Istnieje wiele metod przygotowywania mieszanin polimerowych, w skład których wchodzi różne tworzywa polimerowe termoplastyczne. Głównym problemem jest uzyskanie jak najlepszego kontaktu fizycznego obu składowych faz. Osiągnąć można to w najróżniejszy sposób, zarówno w skali laboratoryjnej jak i technicznej.

Do celów badawczych można stosować rozpuszczalniki wspólne dla obu faz i wylewać zmieszane roztwory na płaskie powierzchnie celem odparowania rozpuszczalników. Takie działanie zapewnia odpowiednią dyspersję. Powstająca struktura ma dobrze rozwiniętą warstwę pośrednią, która stabilizuje strukturę fazową mieszaniny.

Inne metody w większej skali polegają na intensywnym mieszaniu i ścinaniu uplastycznionych polimerów w sposób ciągły w wylączarkach jednoślakowych (SSE) lub dwuślakowych (TSE) albo w sposób periodyczny w mieszalnikach typu Banbury lub gniotownikach. W chwili obecnej wylączanie jako operacja ciągłego, a więc efektywniejszego przetwarzania tworzyw jest dominująca w technologii wytwarzania mieszanin polimerowych. Zachodzące podczas tej operacji poważne zmiany w strukturze składników, a więc i całej mieszaniny, wymagają bardziej dokładnej kontroli nastaw wartości parametrów przetwórczych, jak np. temperatura, czas i rodzaj wywołanych naprężeń, aby uzyskać powtarzalność operacji w większej skali [18, 22, 28, 47, 49, 59, 98, 99, 111, 113, 130, 135, 138].

Jednym z głównych zadań mieszania jest uzyskanie równomiernej dyspersji i dystrybucji składników, które istotnie wpływają na przetwarzalność mieszanin polimerowych [21, 31, 54, 93, 94, 100], a dalej na właściwości użytkowe wytworów. Odbyna się to w układzie uplastyczniającym maszyny przetwórczej, zapewniającym przepływ intensywny (rozdrabnianie) i ekstensywny (mieszanie) uplastycznionej mieszaniny tworzyw. Najkorzystniejszymi urządzeniami zapewniającymi uzyskanie obu rodzajów przepływu w stopniu zadowalającym są maszyny przetwórcze o działaniu ciągłym, zwłaszcza wylączarki, tj. wylączarki jednoślakowe (SSE), dwuślakowe (TSE), a w szczególności wylączarki dwuślakowe współbieżne (typu TSE-W2W), wykazujące właściwości mieszająco-ścinające [34, 44, 133, 141, 159]. Przyczyną tego stanu rzeczy są bardzo korzystne możliwości przetwórcze takiego typu wylączarek, polegające na łączeniu funkcji dyspersyjno-dystrybutywnej, tzn. rozdrabniająco-mieszającej i transportującej układu uplastyczniającego. Dodatkowym elementem jest zjawisko ścinania uplastycznionych tworzyw między pracującymi segmentami ślimaków oraz ślimakami a ścianą cylindra.

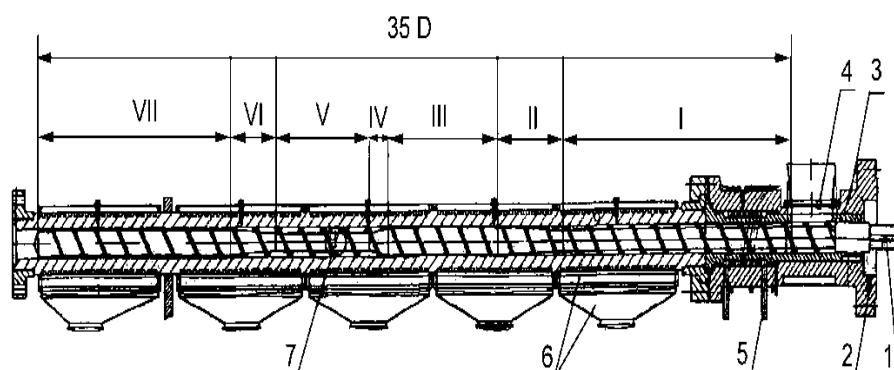
Na rysunku 2.5 przedstawiono schematycznie układ uplastyczniający (ślimak i cylinder) wylączarki typu SSE (jednoślakowej) [138]. Wylączanie jednoślakowe charakteryzuje się występowaniem różnych zjawisk, które zachodzą podczas tego procesu [117]. Są to:

- mieszanie wzdłużne jako następstwo czasu przebywania uplastycznionego tworzywa w kanale ślimaka,
- rozdrobnienie (dyspersja) cząstek uplastycznionego tworzywa jako następstwo rozkładu naprężeń ścinających w kanale ślimaka,
- laminarne mieszanie ścinające (rozprowadzenie cząstek w masie tworzywa) jako następstwo laminarnego przepływu warstwowego uplastycznionego tworzywa w kanale ślimaka.

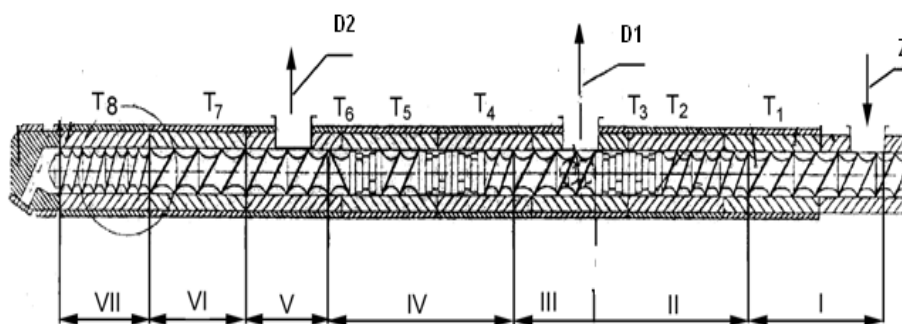
O tym, które ze zjawisk wystąpi w stopniu mniejszym lub większym, decyduje konstrukcja stref ślimaka, który podobnie jak w przypadku wytłaczarek dwuślimakowych może mieć budowę modułową (segmentową).

Na rysunku 2.6 zaprezentowano natomiast układ uplastyczniający (ślimaki i cylinder) wytłaczarki typu TSE (dwuślimakowej).

Dominacja jednej z funkcji zależna jest od konfiguracji układu uplastyczniającego, tzn. układu segmentów ślimaków wzdłuż osi wytłaczarki.



Rys. 2.5. Schemat układu uplastyczniającego jednoślimakowego z odgazowaniem [138]: 1 – ślimak, 2 – czop ślimaka, 3 – część zasypowa, 4 – otwór zasypowy, 5 – układ wodnego chłodzenia, 6 – cylinder z elementami nagrzewająco-ochładzającymi oraz czujnikami temperatury, 7 – otwór odgazowania cylindra, strefy ślimaka: I – zasilania, II – sprężania (pierwotnego), III – uplastyczniania (mieszania intensywnego), IV – rozprężania, V – odgazowania, VI – sprężania wtórnego, VII – dozowania



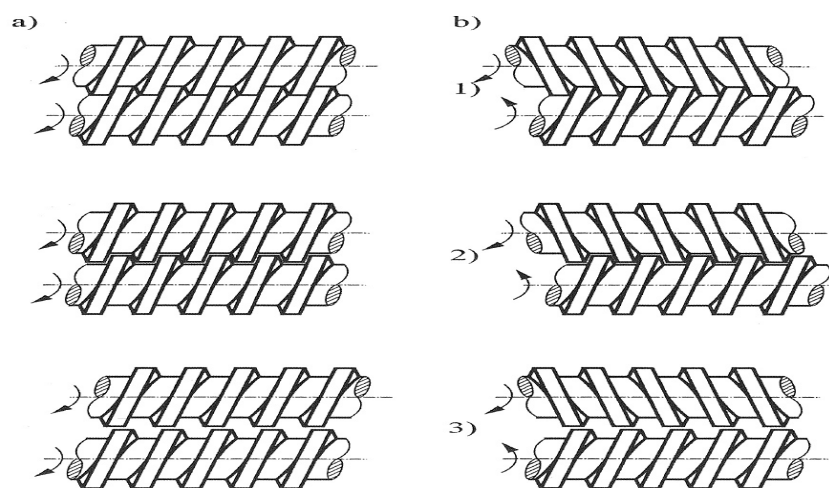
Rys. 2.6. Schemat układu uplastyczniającego współbieżnego wytłaczarki dwuślimakowej typu TSE-W2W [132, 138]: Z – lej zasypowy wytłaczarki, D1 – odgazowanie swobodne, D2 – odgazowanie próżniowe, T₁ do T₈ – strefy grzewczo-chłodzące cylindra; strefy ślimaka: I – zasilania, II – uplastyczniania, III – odgazowania swobodnego, IV – mieszania intensywnego, V – odgazowania próżniowego, VI – dozowania, VII – badawczo-pomiarowa

Zatem obie funkcje, w zależności od potrzeb, można w dużej mierze z góry zaprogramować. Wymaga to jednakże badań doświadczalnych celem zoptymalizowania konfiguracji dla każdego przypadku mieszaniny polimerowej, szczególnie w przypadku konkretnego zadania, jakie dana mieszanina ma spełnić [83-86, 88, 139, 160]. Urządzenia tego typu stosowane są, m. in. do modyfikowania fizycznego tworzyw polimerowych, w którym stosuje się – obok materiałów pochodzenia mineralnego lub organicznego – także materiały polimerowe.

Na rysunkach 2.7 i 2.8 przedstawiono kolejno: schematy rozwiązań konstrukcyjnych różnego typu ślimaków wytłaczarek dwuślimakowych oraz schemat działania ślimaków wytłaczarek typu TSE. Na fotografii 2.1 przedstawiono wytłaczarkę dwuślimakową współbieżną zastosowaną do badań. Jej układ uplastyczniający i elementy składowe zaprezentowano szczegółowo na fotografii 4.2 i na rysunku 4.1.

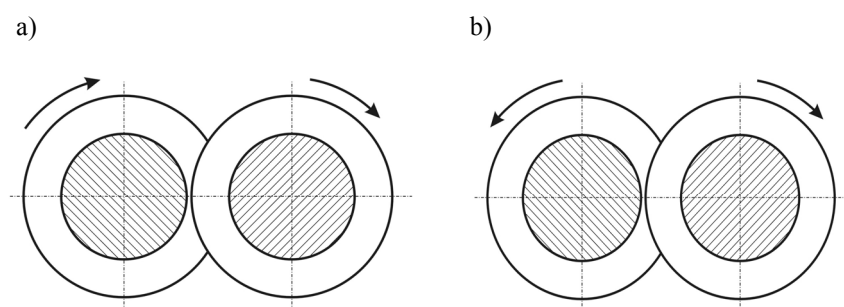
Wytłaczarki dwuślimakowe (TSE) charakteryzują się lepszymi właściwościami mieszającymi niż wytłaczarki jednoślimakowe (SSE). W wytłaczarkach typu TSE, podobnie jak w SSE, można zdecydowanie wyróżnić strefy uplastyczniania tworzywa, odgazowania, kompatybilizacji reaktywnej, mieszania i dozowania. Problemem jest jednak ich wysoka cena, jak również występowanie wysokich sił ścinających.

Każde z przedstawionych na rys. 2.7 rozwiązań konstrukcji ślimaków wytłaczarek typu TSE przeznaczone jest do przetwarzania różnych tworzyw lub ich mieszanin, charakteryzujących się oporami, jakie występują podczas przetwarzania. Zastosowana do badań wytłaczarka TSE-W2W zalicza się do układów z częściowo zazębiającymi się zwojami ślimaków (rys. 2.7 – 2a).



Rys. 2.7. Schematy konstrukcyjne ślimaków wytłaczarek dwuślimakowych typu TSE [132]: 1) – z całkowicie zazębiającymi się zwojami, 2) – z częściowo zazębiającymi się zwojami, 3) – z niezazębiającymi się zwojami ślimaków; a) przekrój wzdłużny ślimaków współbieżnych, b) przekrój wzdłużny ślimaków przeciwbieżnych

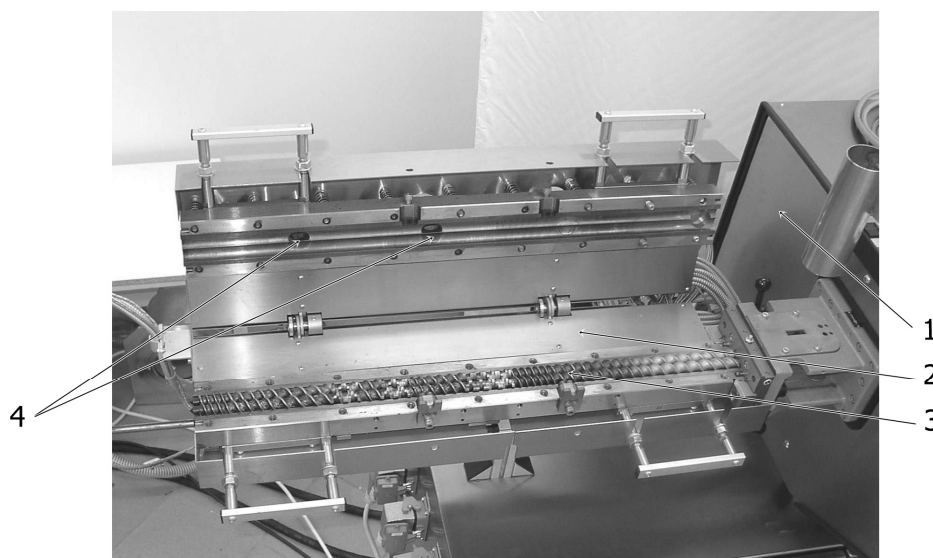
Na rysunkach 2.8a i 2.8b przedstawiono schematycznie zasadę działania ślimaków wylączarek dwuślimakowych (TSE) zarówno współbieżnych, jak i przeciwbieżnych. W przypadku wylączarki dwuślimakowej współbieżnej (rys. 2.8a) przepływające tworzywo zakreśla kształt ósemki, a więc czas jego przebywania w maszynie jest dłuższy. Uplastycznione tworzywo poddawane jest również wzmożonej funkcji ścinająco-mieszającej (częściowo zazębiające się zwoje ślimaków) w momencie przejścia z jednego ślimaka na drugi.



Rys. 2.8. Schemat działania ślimaków wylączarek dwuślimakowych typu TSE [133]:
a) wylączarka współbieżna, b) wylączarka przeciwbieżna

Rozwój technik mieszania polimerów w ostatnich latach doprowadził do opracowania metody wydłużeniowego przepływu mieszającego (*Elongational Flow Mixing*) i zaprojektowania urządzenia przewidzianego do tego celu, którego konstrukcja oparta jest na wylączarce jednoślimakowej (SSE) [18, 98, 109, 154]. Zmodyfikowany układ uplastyczniający poddaje mieszaninę polimerową w sposób powtarzalny raz przepływowi rozciągającemu, a następnie przepływowi uspokojonemu. W pewnych przypadkach zmodernizowana technologia EFM osiąga podobną efektywność w dyspergowaniu mieszanin, w których stosunek lepkości FR do lepkości OP osiąga wartość > 4 (parametr λ – punkt 2.7) oraz we wprowadzaniu dodatków (elastomerów) poprawiających udarność do tworzyw konstrukcyjnych jak wylączanie dwuślimakowe TSE.

Na fotografii 2.1 przedstawiono widok ogólny wylączarki dwuślimakowej współbieżnej o budowie segmentowej (modułowej). Poszczególne funkcje segmentów opisane zostaną w części doświadczalnej pracy.



Fot. 2.1. Widok wylączarki dwuślimakowej współbieżnej z otwartym układem uplastyczniającym (TSE-W2W) typu BT SK-20: 1 – napęd, 2 – cylinder wylączarki rozkładany wzdłużnie, 3 – ślimaki segmentowe wylączarki, 4 – punkty odgazowania

Możliwość stosowania segmentowej budowy układów uplastyczniających wylączarek dwuślimakowych współbieżnych TSE-W2W rozszerza możliwości maszyn przetwórczych, również o technologię EFM w znacznie większym zakresie niż dotychczas. Rozwój wylączania dwuślimakowego, a szczególnie współbieżnego, jak również nowe konstrukcje wylączarek dwuślimakowych współbieżnych (TSE-W2W) powodują, że są one urządzeniami zapewniającymi dobre mieszanie składników mieszanin polimerowych, a dzięki modułowej budowie układu uplastyczniającego (ślimaki segmentowe) także w systemie EFM [34, 44, 141, 159]. Bardzo duże siły ścinające powodują zmiany mechanochemiczne w strukturze przetwarzanych tworzyw, jak również przetwarzanych mieszanin polimerowych. Problem ten zostanie przybliżony przy omawianiu sposobów kompatybilizacji składników mieszanin (kompatybilizacja reaktywna).

Morfologia układów wielofazowych jest ściśle uzależniona od sił mieszania i ścinania, które oddziałują na stop polimerów podczas przetwarzania. Ostateczna struktura fazowa mieszaniny zależy istotnie od naprężeń i odkształceń w przestrzeni roboczej wylączarki (zespół: cylinder – ślimak), wytrzymałości warstwy międzyfazowej i lepkości obu faz [22, 28, 47, 49, 59, 99, 111, 113, 130, 135].

2.5. Wybrane elementy reologii mieszanin polimerowych

Reologia mieszanin polimerowych jest dziedziną mechaniki ośrodków ciągłych i opiera się na trzech zasadach: ciągłości, jednorodności i izotropii. Oznacza to, że nie zachodzi nieciągłość właściwości pomiędzy dwoma punktami ośrodka, nie ma gradientu stężenia w masie ośrodka, a izotropia oznacza, że przepływ nie wywołuje orientacji elementów przepływających podczas przetwarzania. W przypadku uplastycznianych mieszanin i kompozycji polimerowych spełnienie wszystkich trzech warunków zdarza się rzadko. Istnieje kilka modeli dotyczących zmian w mikrostrukturze (strukturze fazowej) mieszanin polimerowych w zależności od warunków przetwarzania [149-151]. Wiodący model przedstawia teoria Doi-Ohta [14, 31, 61, 100], wyjaśniająca, w jaki sposób napięcie międzyfazowe wpływa na naprężenia całkowite, którym poddawana jest mieszanina, wywoływane przetwórstwem. Przepływ układu niemieszalnego polimerów dodatkowo komplikowany jest przez obecność co najmniej trzech różnych faz. Teoria powyższa proponuje modelowanie zachowania się niemieszalnych układów podczas przepływu pod wpływem sił ścinania za pomocą zmian naprężeń i zmian powierzchni międzyfazowej w czasie. Powierzchnia międzyfazowa zależy od dwu zmiennych: czasu i naprężeń, podczas gdy naprężenie może być także funkcją czasu i powierzchni międzyfazowej. W rozważaniach należy uwzględnić obie zmienne. W uproszczeniu problem można przedstawić równaniem [14]:

$$\sigma = D\eta - \Gamma q - pI, \quad (2.8)$$

gdzie:

- σ – naprężenie całkowite,
- $D\eta$ – człon związany z gradientem prędkości oraz rodzajem składnika,
- Γq – człon związany z orientacją warstwy międzyfazowej,
- pI – człon związany z ciśnieniem izotropowym.

Pomimo popularności, model Doi-Ohta jest wielkim uproszczeniem problemu: dotyczy on mieszaniny dwu niemieszalnych cieczy newtonowskich w stosunku 1:1, o podobnej gęstości i lepkości, poddanych jednorodnemu przepływowi.

Problemy reologiczne mieszanin polimerowych są szerokim zagadnieniem i wiążą się ściśle z problemami ich kompatybilizacji czy morfologii (struktury fazowej). Omówione one zostaną w dalszej części pracy w punktach 2.6 i 2.7.

Bardzo często spotyka się rozróżnianie dwu pojęć: mieszanie polimerów i kompowowanie (*compounding*) polimerów. Mieszanie dotyczy przede wszystkim ujednolicenia temperatury i masy mieszaniny w skali makro, kompowanie natomiast jest związane przede wszystkim z przebiegiem reakcji wywołanej działaniem mechanochemicznym, a więc z kompatybilizacją reaktywną. Problemy kompatybilizacji i kompatybilizacji reaktywnej przedstawione zostały w punkcie 2.6.

Ze względu na dużą lepkość polimery płyną w sposób laminarny (nie turbulentny). Rozróżnia się dwa typy przepływu mieszającego w układzie uplastyczniającym maszyny przetwórczej: dyspersyjny (intensywny), wywołany naprężeniami w układzie oraz dystrybutywny (ekstensywny), wywołany odkształceniem, o których była mowa wcześniej. Pierwszy rodzaj dotyczy dyspergowania fazy rozproszonej, tj. rozbicia jej domen do wielkości cząstek ok. 1,0 μm [68, 79], który to rozmiar uważa się za wpływający na poprawę właściwości wytrzymałościowych mieszanin oraz drugi, odpowiedzialny za równomierne rozprowadzenie tych cząstek w osnowie polimerowej, prowadzący do ujednorodnienia kompozycji, tj. składu i osiągniętej dyspersji. Odnosi się to do wszystkich mieszanych materiałów, zarówno do cząstek napelnacza, jak i cząstek fazy rozproszonej w postaci drugiego polimeru [40, 41, 82-87, 162].

W pewnym stopniu płynięcie mieszaniny polimerowej można z góry przewidzieć, szczególnie w przypadku gdy dwa mieszane polimery odznaczają się różnymi wartościami lepkości. Ważnym czynnikiem jest tutaj parametr λ (punkt 2.7), odpowiedzialny za szybsze lub wolniejsze rozbicie cząstki polimeru fazy rozproszonej w osnowie polimerowej i za szybsze lub wolniejsze ujednorodnienie mieszaniny.

2.6. Kompatybilizacja i kompatybilizatory

Podczas konstytuowania mieszanin polimerowych istotne znaczenie ma kompatybilizacja. Jest to proces modyfikowania właściwości międzyfazowych w układach polimerów niemieszalnych celem poprawienia struktury fazowej [148]. Wynikiem kompatybilizacji jest:

- redukcja wartości napięcia międzyfazowego,
- stabilizacja wymaganej struktury fazowej wynikającej z naprężeń związanych z przetwórstwem,
- lepsza adhezja pomiędzy poszczególnymi fazami układu polimerowego w stanie stałym.

Kompatybilizację można prowadzić metodami fizycznymi lub chemicznymi. W pierwszym przypadku żądany poziom dyspersji osiąga się środkami fizycznymi, np. poprzez sieciowanie radiacyjne lub współkrystalizację [1-4, 15, 17, 19, 37, 52, 73, 89, 105, 110, 132]. W przypadku kompatybilizacji chemicznej struktura fazowa zależy nie tylko od jakości mieszania mechanicznego, ale w głównej mierze od dodatku kompatybilizatora. Kompatybilizację można podzielić na dwie kategorie: kompatybilizację poprzez domieszkowanie kompatybilizatora (fizyczną) i kompatybilizację reaktywną (chemiczną).

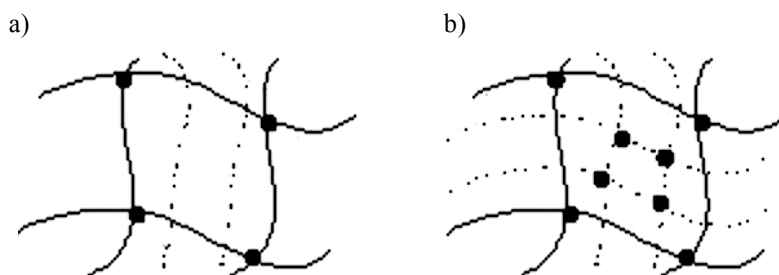
Kompatybilizacja poprzez domieszkowanie

Kompatybilizację tą metodą można prowadzić za pomocą:

- dodatku małych ilości (0,5-2,0% mas.) kopolimerów blokowych typu AB, liniowych lub rozgałęzionych dla mieszanin polimerów typu A i B. Użycie kopolimerów o podobnej strukturze może dać bardzo dobre rezultaty,
- reakcji pomiędzy składnikami mieszanin wywoływanych działaniem czynników jonizujących lub wiązaniami wodorowymi,
- dodatku wspólnego rozpuszczalnika, rozpuszczającego oba niemieszające się w nim składniki. Po odparowaniu rozpuszczalnika uzyskuje się wielką powierzchnię międzyfazową, która działa stabilizująco na układ, pomimo występowania możliwych oddziaływań polimer – polimer,
- możliwości stosowania technologii tzw. wzajemnie przenikających się sieci polimerowych (IPN).

Wzajemnie przenikające się sieci polimerowe (IPN) są szczególnym przypadkiem mieszanin polimerowych, w których dwa oddzielne polimery zdolne są do sieciowania. Rysunek 2.9 obrazuje 2 typy podstawowych struktur IPN [136]. Różnią się one liczbą i typami wiązań. Struktura full-IPN oznacza układ, w którym dwa polimery sieciują osobno, niezależnie od siebie. Obie sieci mają zablokowane pierścienie i nie ma połączeń chemicznych między nimi. Są to tzw. katenany (rys. 2.9 – struktura b). Struktura taka dotyczy najczęściej elastomerów, w których występują trwałe połączenia sieciujące.

Przykład struktury semi-IPN dotyczy również elastomerów, ale o strukturze blokowej, z na przemian zmieniającymi się segmentami elastycznymi i sztywnymi. Polega na tym, że struktura sieciowa może tworzyć się pomiędzy cząsteczkami polimerów w sposób odwracalny, kiedy jedna z sieci jest już uformowana (rys. 2.9 – struktura a), a druga się tworzy. Sztywne segmenty skupiają się wokół segmentów elastycznych ze względu na swoją niemieszalność. Taka struktura nazywana jest też czasami sekwencyjną, wzajemnie przenikającą się siecią polimerową (SIPN).



Rys. 2.9. Schematyczne przedstawienie różnych typów struktur wzajemnie przenikających się sieci polimerowych IPN [136]: a) struktura semi-IPN, b) struktura full-IPN

Kompatybilizacja reaktywna

Podczas przetwarzania tworzyw, a szczególnie mieszanin, metodą ciągłą (wytłaczanie) i periodyczną (ugniatanie) może wystąpić zjawisko rozerwania łańcucha i rekombinacji rodników [27, 29, 48, 67, 77, 126, 128, 134, 156]. Wywołane ono będzie działaniem mechanochemicznym maszyny przetwórczej, tj. takim działaniem mechanicznym i podwyższonej temperatury, które wywołuje zmiany w strukturze chemicznej uplastycznianego tworzywa w sposób opisany wyżej. Dotyczy to przede wszystkim rozerwania i przegrupowania łańcucha węglowego polimeru. Jest to przykład kompatybilizacji reaktywnej. Kompatybilizacja reaktywna może prowadzić do wytworzenia się nowej struktury, przede wszystkim w warstwie pośredniej. Powstająca trzecia faza, którą należy traktować jako kopolimer, w sprzyjających warunkach może osiągnąć wysoką masę cząsteczkową, nadając mieszaninie sztywność, stabilizując jej strukturę, ale również powodując wzrost lepkości układu oraz wytrzymałości mechanicznej. Stabilizacja struktury wywołana zmianami mechanochemicznymi, skutkującymi nowymi połączeniami chemicznymi pomiędzy składnikami powoduje, że mieszanina taka staje się niewrażliwa na kolejne operacje przetwórcze i nie wymaga już stosowania substancji ani operacji kompatybilizujących [12, 13, 20, 72]. Kompatybilizacja reaktywna może przebiegać także z udziałem substancji kompatybilizującej przy zastosowaniu procesu zwanego funkcjonalizacją. Przypadek taki opisano w dalszej części tego rozdziału. Kompatybilizacja reaktywna jest aktualnie najczęściej realizowana w operacji wytłaczania dwuślimakowego współbieżnego [29, 67, 126, 134, 156].

Kompatybilizatory

Kompatybilizatory to związki chemiczne, który redukują napięcie międzyfazowe, poprawiają adhezję międzyfazową, pozwalają na lepszą dyspersję łączonych cząstek polimerów w stanie uplastycznym, stabilizują strukturę fazową kompozycji podczas dalszego przetwarzania [1-4, 15, 17, 19, 37, 52, 73, 89, 105, 110, 132]. Faza pośrednia charakteryzowana jest dwoma ważnymi parametrami:

- napięciem międzyfazowym,
- adhezją między domenami.

Napięcie międzyfazowe γ_{AB} definiuje się jako pracę, konieczną do zwiększenia powierzchni międzyfazowej

$$\gamma_{AB} = (\delta G / \delta P)_{p, T, n} \quad (2.9)$$

gdzie:

P – powierzchnia pomiędzy polimerem A i B.

Jest ono ściśle powiązane z napięciem polimerów składowych w powietrzu, co można określić wzorem:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - W_a \quad (2.10)$$

gdzie:

W_a – praca adhezji równa obniżeniu swobodnej energii Gibbsa związanej z tworzeniem się międzyfazy pomiędzy A i B.

Oznacza to, że praca adhezji wzrasta wraz ze wzrostem sił przyciągania międzyfazowego, prowadzi więc do obniżenia napięcia międzyfazowego [158].

Trzy typy substancji kompatybilizujących, które najczęściej stosuje się w praktyce [1-4, 15, 17, 19, 37, 52, 73, 89, 105, 110, 132], to:

- kopolimery blokowe typu AB dla mieszaniny polimerów A i B. Zamiast stosowania kopolimeru blokowego AB można zastosować układ wieloskładnikowy, (o którym była mowa wcześniej), dający większą elastyczność w przystosowaniu kompozycji polimerowej do szczegółowych zastosowań,
- kopolimery zawierające grupy funkcyjne zdolne do współdziałania z jednym lub z obu składnikami mieszaniny. Najlepszym przykładem jest tutaj reakcja wymiany amidowo-estrowej pomiędzy poliamidem (PA) i poli(tereftalanem etylenu) (PET) podczas wytlaczania,
- cząsteczki z grupami funkcyjnymi zdolnymi do połączenia jednej lub obu faz. Za taki kompatybilizator można uznać bezwodnik maleinowy (MAH).

Wprowadzenie substancji kompatybilizującej do układu dwu polimerów polega najczęściej na sfunkcjonalizowaniu jednego z polimerów lub polimeru dodatkowego z grupą funkcyjną aktywną chemicznie nadając mu nową jakość. Taka struktura reaguje z obu składnikami nadając całej mieszaninie trwałość termodynamiczną. Efekt podobny jest do sieciowania. Przykładem może być kompatybilizacja reaktywna mieszaniny elastomeru estrowego i poliamidu PA6 za pomocą polietylenu małej gęstości sfunkcjonalizowanego, np. oksazoliną [62, 144].

2.7. Struktura fazowa mieszanin polimerowych

Istnieje wiele teorii na temat modelowej struktury fazowej mieszanin polimerowych. Nie odzwierciedlają one jednak w sposób rzeczywisty zachowania się fazy rozproszonej w fazie ciągłej (osnowie polimerowej) i zjawisk tam zachodzących. Każda z teorii modelowej struktury fazowej ma swoje ograniczenia. Trudność polega na tym, że uplastycznione tworzywa rozważa się jako ciecze lepkosprężyste (nienewtonowskie), zachowujące się inaczej niż ciecze newtonowskie [58, 61, 75, 116, 140, 151]. Wiele lat badań nad problemem mieszania cieczy zaowocowało dość precyzyjnym aparatem matematycznym, opisującym zachowanie się dwu cieczy newtonowskich względem siebie [145].

W przypadku mieszanin polimerowych nie powstała dotychczas teoria opisująca odkształcalność kropelek lepkosprężystej fazy rozproszonej w lepkosprężystej masie osnowy polimerowej. Do opisu matematycznego zjawisk zachodzących w takich mieszaninach stosuje się z dobrym przybliżeniem równania matematyczne związane z mieszaniem cieczy newtonowskich, czyniąc jednakże wiele założeń i uproszczeń, wprowadzając współczynniki korygujące. W ostatnich latach nastąpiła istotna ewolucja w rozumieniu zachowania się mieszanin polimerowych, szczególnie pod względem termodynamicznym

i reologicznym, a w konsekwencji również technologii wytwarzania mieszanin polimerowych.

Zachowanie się cząstki fazy rozproszonej w fazie ciągłej (jej odkształcenie), występującej w postaci kropli, daje się generalnie scharakteryzować dwoma parametrami bezwymiarowymi, tj.: wielkością zwaną zwykle liczbą kapilarną C , zwaną również liczbą Taylora [145], będącą iloczynem szybkości ścinania $\dot{\gamma}$ i czasu relaksacji wywołanej napięciem powierzchniowym τ oraz stosunkiem lepkości tworzywa – parametrem λ , tj. fazy zdyspergowanej η_{FR} do fazy ciągłej η_{OP} . Zależności te można przedstawić następującymi wzorami:

$$C = \tau \cdot \dot{\gamma}, \text{ gdzie } \tau = \eta_{OP} \cdot r/\Gamma, \text{ a więc } C = \eta_{OP} \cdot \dot{\gamma} \cdot r/\Gamma \quad (2.11)$$

gdzie:

- r – to promień cząstki tworzywa fazy rozproszonej jeżeli jest ona kulą,
- Γ – jest napięciem międzyfazowym

oraz:

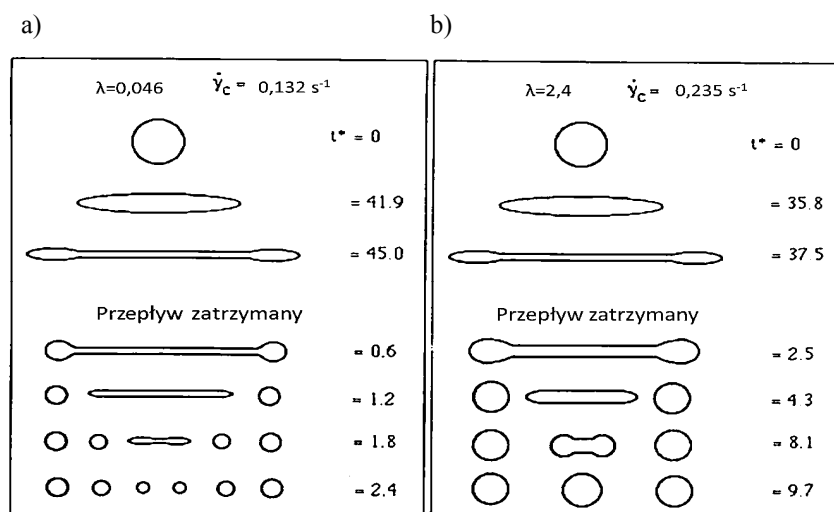
$$\lambda = \eta_{FR} / \eta_{OP}. \quad (2.12)$$

Parametr λ może osiągać w praktyce wartości w granicach od 0,1 do 900, determinując zachowanie się fazy rozproszonej. Trzecim parametrem jest czas pęknięcia cząstki FR – t_b^* .

Powyższe parametry, zwane parametrami mikroreologicznymi, należy określić każdorazowo dla poszczególnych przypadków mieszanin polimerowych, jak również dla danego układu uplastyczniającego. W warunkach, kiedy $\lambda \ll 1$, mówi się o teorii tzw. kropli wydłużonych (*Slender Body Theory*) wg Khakhara i Ottino [8, 30, 38, 58, 61, 75, 87, 91, 117, 140, 151]. Według niej cząstki FR uzyskują kształty od elipsoidalnego do bardzo wydłużonego kształtu kropli, która w pewnych warunkach może wydłużać się lub pękać, tworząc nowe, bliźniacze krople.

Przykład przedstawiony na rysunku 2.10 obrazuje dwa przypadki zachowania się kropli cieczy lepkosprężystej, tzn. jej odkształcania się w ośrodku polimerowym lepkosprężystym; kiedy $\lambda \ll 1$ (model a), gdy lepkość FR jest o wiele niższa niż lepkość OP i λ jest bliskie wartości ok. 2 (model b), przy różnych wartościach szybkości ścinania $\dot{\gamma}$.

W obu przypadkach kropla cieczy fazy rozproszonej zachowuje się podobnie, jednakże w przypadku modelu a) cząstka fazy rozproszonej szybciej ulega odkształceniu elipsoidalnemu, ulegając szybszemu rozpadowi na mniejsze krople, podlegając ściśle teorii SBT. Jackson i Tucker [61] uznali, że teoria SBT dobrze uzupełnia się z modelem Eshelby'ego (tzw. model inkluzji) [38] przy założeniu, że punktem wyjścia jest kropla fazy rozproszonej w postaci kuli oraz że kula ta ma zerową wartość napięcia międzyfazowego. Generalnie teoria Eshelby'ego przedstawia model zachowania się kropli w różnych sytuacjach, a więc w przypadku gdy parametr λ przyjmuje wysokie wartości dla wszystkich wartości liczby kapilarnej oraz gdy λ przyjmuje niskie wartości, gdy kształt cząstki FR jest bliski kuli.



Rys. 2.10. Przykłady deformacji i pęknięcia kropli fazy rozproszonej w osnowie polimerowej w różnych warunkach przepływu [140, 151]: a) – układ o mocno zróżnicowanej lepkości FR i OP, b) – układ o porównywalnej lepkości FR i OP

Proces pęknięcia kropli cieczy lepkością wg teorii Stone'a i współpracowników [61, 140], nawiązujący do wyżej opisanych teorii, jest stopniowy. W chwili zatrzymania przepływu po czasie t^* następuje relaksacja naprężeń, którym poddawana jest kropla (rys. 2.10). W momencie wznowienia przepływu następuje ponowne wydłużanie kropli do chwili jej pęknięcia. Napiecie powierzchniowe oderwanej cząstki powoduje, że dąży ona do uzyskania kształtu o jak najmniejszej energii napięcia wewnętrznego, czyli kuli.

Jak wynika z analizy literatury [8, 116, 151], najkorzystniejsze zdyspergowanie mieszaniny (tj. rozdrobnienie fazy rozproszonej i rozprowadzenie jej w osnowie polimerowej podczas wytłaczania, najlepiej dwuślimakowego współbieżnego) uzyskuje się przy stosunku wartości lepkości uplastycznionych tworzyw fazy rozproszonej i osnowy $\lambda = \eta_{FR} / \eta_O$ przekraczającym lub równym w danej temperaturze przetwarzania wartości 3,8 (dla liczby Taylora $C < C_{CR}$), przy udziale fazy rozproszonej nie przekraczającej 15% masowych. Najlepsza dyspersja fazy rozproszonej w osnowie polimerowej następuje natomiast przy wartości $\lambda > 4$ [30, 56, 57, 87, 91, 117, 119]. Na dyspersję cząstek wpływają dwa, równoległe przebiegające mechanizmy: fibrylacja i dezintegracja cząstek lub też ich odkształcenie i podzielenie [8, 116, 151]. Wystąpienie jednego z mechanizmów uzależnione jest od wartości zredukowanej liczby kapilarnej C^* , tj. od stosunku liczby kapilarnej C i liczby kapilarnej krytycznej C_{CR} :

$$C^* = C/C_{CR} \quad (2.13)$$

Wartość C_{CR} , obliczona z równania de Bruijna [30, 56, 57, 87, 91, 117, 119] zależna jest od wartości λ :

$$\log C_{CR} = -0,506 - 0,099 \log \lambda + 0,124(\log \lambda)^2 - 0,115/(\log \lambda - 0,611) \quad (2.14)$$

Ustalono z dużym przybliżeniem, że dla $C^* < 0,1$ morfologia nie zmienia się i cząstki FR nie odkształcają się; dla $0,1 < C^* < 1$ cząstki odkształcają się ale nie pękają; dla $1 < C^* < 4$ cząstki odkształcają się a następnie rozpadają się na dwie kropelki; przy $C^* > 4$ cząstki odkształcają się w długie nitki i następuje tzw. fibrylacja [151]. Podobnie przebiega mechanizm dla cieczy newtonowskich [58]. Badania wykazują także, że w przypadku układów lepkosprężystych cząstki fazy rozproszonej są bardziej stabilne niż cząstki newtonowskie. Wymagają one większych sił ścinających do wywołania pęknięcia.

Wydaje się konieczne przedstawienie sensu fizycznego niektórych pojęć i oznaczeń związanych z tematyką mieszania [58, 151]:

- liczba kapilarna C {równanie (2.11)}: wyraża ona stosunek naprężenia lepkiego, które dąży do odkształcenia kropli do napięcia międzyfazowego, które dąży do zachowania kropli w postaci kulistej,
- krytyczna liczba kapilarna C_{CR} {równanie (2.14)}: używa się do określenia, czy odkształcenie kropli będzie prowadziło do uzyskania kształtu równowagowego, czy też do rozpadu na drobniejsze krople [36],
- zredukowana liczba kapilarna C^* {równanie (2.13)}: jest to stosunek liczby kapilarnej do liczby kapilarnej krytycznej, odpowiedzialny za odkształcenie lub rozpad kropli.

$$C^* = C/C_{CR} \quad (2.15)$$

Proces pęknięcia cząstki opisują dwa parametry: t_b i C_{CR} , tj. czas potrzebny do rozbicia cząstki i krytyczna liczba kapilarna. Czas t_b może być wyrażony jako liczba bezwymiarowa t_b^* ,

$$t_b^* = t_b \gamma / C \quad (2.16)$$

zależna od szybkości ścinania i liczby kapilarnej C [42], lub też:

$$\log t_b^* = 1,986 + 0,356 \log \lambda \quad [8, 30, 56, 87] \quad (2.17)$$

Opisany wyżej model dotyczy przede wszystkim zmian w morfologii mieszaniny polimerowej w wylączarce dwuślimakowej współbieżnej. Autorzy [108] podkreślają dużą zgodność obliczeń teoretycznych według powyższych równań w stosunku do eksperymentu wykonanego z udziałem HDPE i PS.

2.8. Zastosowanie mieszanin polimerowych

Mieszanie tworzyw polimerowych przynosi w praktyce zmiany ich właściwości termicznych, mechanicznych i reologicznych, wpływające na przetwarzalność, jak również ich właściwości końcowe. Zauważalną tendencją w dziedzinie przetwórstwa mieszanin jest ich przygotowywanie, zwane także kompowaniem w jednej operacji. Taka operacja ma zapewnić dobre wymieszanie

składników, jak również stabilizację struktury fazowej mieszaniny. Najczęściej przebiega to podczas kompatybilizacji reaktywnej, tj. w maszynach przetwórczych z układami uplastyczniającymi o specjalnych funkcjach, o których była mowa wcześniej.

Jest wiele firm światowych [102, 148-150, 152], które produkują mieszaniny polimerowe w postaci granulatów do dalszego przetwórstwa. Mieszaniny takie charakteryzują się właściwościami korzystniejszymi od polimerów składowych i przeznaczone są najczęściej do wytwarzania przedmiotów o specjalnych wymaganiach w szerokim zakresie, począwszy od elementów maszyn, elementów wyposażenia samochodów zarówno wnętrza, jak i „pod maską”, pojemników, zbiorników, aż po sprzęt sportowy. Są to tworzywa konstrukcyjne lub tzw. tworzywa inżynieryjne. Bliższa znajomość właściwości polimerów składowych, jak również samych kompozycji, umożliwia projektowanie takich mieszanin pod konkretne wymagania techniczne. Spośród szerokiego asortymentu mieszanin polimerowych można wymienić przykładowo kilka, o znanych markach handlowych uznanych producentów, które przyjęły się w praktyce przemysłowej.

Mieszaniny typu PPE/PS {poli(dimetylofenyloeter) i polistyren} charakteryzują się niższą temperaturą przetwórstwa niż sam PPE (320°C) a także możliwością płynnego sterowania temperaturą przejścia szklistego T_g w całym zakresie stężenia PPE/PS. Handlowe kompozycje produkowane przez firmy BASF (LURANYL®) i GE Plastics (NORYL®) znajdują zastosowanie do wytwarzania desek rozdzielczych samochodów i do wytwarzania obudów paneli sterujących.

Mieszaniny typu PC/PBT {poliwęglan i poli(tereftalan butylenu)} charakteryzują się częściową mieszalnością. PBT jest częściowo krystaliczny, PC jest amorficzny. Najkorzystniejszą strukturę uzyskuje się przy zawartości PC/PBT 55/45% mas. Mieszaniny takie produkowane przez firmę Bayer (POCAN®) i GE Plastics (XENOY®) znajdują zastosowanie do wytwarzania elementów zewnętrznych samochodów, również jako elementy składowe zderzaków.

Mieszaniny typu PC/ABS {poliwęglan i terpolimer (akrylonitryl/butadien/styren)} charakteryzują się dużą udułnością. Podstawowy składnik kompozycji, tj. ABS, otrzymywany jest w reakcji modyfikacji żywicy (kopolimeru) SAN kauczukiem butadienowym poprzez szczepienie łańcuchów SAN na cząstkach kauczuku. Mieszanina PC/ABS jest dobrze mieszalna, a jej ostateczne właściwości można dobrać w zależności od potrzeb poprzez odpowiednie dozowanie składników kompozycji, tj. SAN, kauczuk, PC. W ten sposób można uzyskać bardzo dobrą odporność na uderzenia w niskiej temperaturze, wysoką odporność chemiczną, połysk, obniżenie palności czy odporność na promieniowanie UV/VIS [96, 97].

Mieszaniny handlowe produkowane są w wielu asortymentach przez firmę Dow Chemical Comp. jako PULSE®, firmę Bayer jako BAYBLEND®, GE Plastics jako CYCOLOY® i znajdują zastosowanie jako składniki wyposażenia

wnętrz samochodów jako kolumny kierownicze, deski rozdzielcze, wykładziny, drzwi itp.

Stosowanie mieszanin typu PA/PPE {poliamid i poli(dimetylofenyloeter)} zapewnia mieszaninie wysoką wartość HDT. Sam PPE charakteryzuje się wysoką temperaturą przejścia szklanego, sztywnością i stabilnością wymiarową w podwyższonych temperaturach. Skompatybilizowaną mieszaninę PA/PPE w postaci kopolimeru blokowego otrzymuje się poprzez mieszanie PPE funkcjonalizowanego bezwodnikiem maleinowym MAH z PA. Mieszaninę taką modyfikuje się czasami elastomerami w celu podwyższenia uduchowienia. Handlowe kompozycje o nazwach NORYL GTX® (firmy GE Plastics) lub ULTRANYL® (firmy BASF) znajdują zastosowanie jako elementy wyposażenia samochodów przeznaczone do lakierowania, tzn. spoilery, zderzaki i nakrętki do zbiorników paliwa.

Bardzo ciekawymi właściwościami użytkowymi charakteryzują się mieszaniny PEI/PC {poli(eteroimid) i poliwęglan)}, które nadal są badane pod względem użytkowym. Stwierdzono, że kompozycje o zawartości PC w granicach od 10 do 30% mas. charakteryzują się dobrą mieszalnością, dobrymi właściwościami mechanicznymi (udarność) oraz płynięciem w stanie uplastycznionym. Firma GE Plastics wprowadziła na rynek amerykański kompozycję PEI/PC spełniającą wymagania Federalnej Administracji Lotniczej USA, pod względem palności i jej charakterystyki cieplnej.

Klasycznym przykładem mieszania reaktywnego (kompatybilizacji reaktywnej) jest tzw. superwytrzymały poliamid ZYTEL-ST® firmy Du Pont de Nemours otrzymywany przez reaktywne mieszanie poliamidu PA-66 z elastomerem, tj. terpolimerem EPDM (sfunkcjonalizowany bezwodnikiem maleinowym etylen, propylen i buten).

Tendencje, jakie zauważa się w dziedzinie mieszanin polimerowych stosowanych w praktyce, nasuwają następujące spostrzeżenia [148-150, 152]:

- różnorodność i wszechstronność tworzyw a także nowe technologie ich wytwarzania stwarzają wiele możliwości ich komponowania i zastosowania,
- coraz większe zastosowanie znajdują polimery i ich kompozycje w aplikacjach inżynierskich i specjalnych (jako tworzywa konstrukcyjne),
- coraz częściej stosuje się układy wieloskładnikowe, w których obok polimerów podstawowych występują substancje kompatybilizujące lub pomocnicze,
- rozwinęły się techniki mieszania i kompatybilizowania, przede wszystkim kompatybilizowania reaktywnego mieszanin polimerowych z zastosowaniem zarówno nowych tworzyw, jak i specjalnych dodatków kompatybilizujących,
- kierunki zastosowań obejmują takie dziedziny techniki, jak motoryzacja, elektryka i elektronika, opakowalnictwo, lotnictwo, sport, artykuły gospodarstwa domowego, zużywające masowo duże ilości tworzyw,
- przewiduje się, że zapotrzebowanie na tworzywa polimerowe w XXI wieku może wzrosnąć 10-krotnie [152].

Wymieniony wzrost produkcji tworzyw w nadchodzących latach spowoduje także wzrost zapotrzebowania na mieszaniny polimerowe o specjalnych wymaganiach. Należy pamiętać o tym, że ustalenie zapotrzebowania na mieszaninę o specjalnym przeznaczeniu, jej optymalnego składu oraz właściwości jest procesem powolnym, czasami trwającym latami.

2.9. Wnioski z analizy aktualnego stanu wiedzy

Analiza literatury w zakresie konstituowania mieszanin polimerowych, badania własne oraz rozważania pozwalają wyodrębnić aktualnie dwa kierunki działania:

- poznawczy, dotyczący badań podstawowych, związany z morfologią mieszanin polimerowych w aspekcie teoretycznym,
- aplikacyjny, dotyczący praktycznego zastosowania mieszanin tworzywowych jako materiałów konstrukcyjnych.

Analiza literaturowa dotycząca stanu techniki w zakresie mieszanin polimerowych, dokonania przedstawione w poprzednich rozdziałach, pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- a) polimery są na ogół niemieszalne ze sobą; tworzą więc układy wielofazowe (dwufazowe), tj. podstawę polimerową (OP) i fazę rozproszoną (FR) [9, 32, 45, 53, 65, 92, 103, 114, 120, 121, 125];
- b. odpowiednie rozdrobnienie tworzyw [82, 118, 139, 158] i zastosowanie techniki kompatybilizacji wpływa korzystnie na ich strukturę fazową i właściwości przetwórcze oraz mechaniczne, niezależnie od tego, czy mamy do czynienia z kompozycjami tworzyw krystalicznych z krystalicznymi lub amorficznymi, czy też wykazującymi między sobą powinowactwo chemiczne czy też nie;
- c. znaleziono bardzo niewiele doniesień dotyczących niszowego zastosowania, jakim jest wykorzystanie mieszanin tworzyw użytkowych, takich jak: PE, PP, PS, PET, PVC, znajdujących się w ogólnej masie pokonsumpcyjnych tworzyw polimerowych poddawanych recyklingowi, a więc takich jak: PE/PP, PE/PS, PE/PET [79, 82-86, 88] czy PP/PET [139]. Zatem w analizowanych materiałach autor nie znalazł wytycznych dla ustalenia optymalnej konstrukcji ślimaków wylączarki TSE-W2W celem uzyskania najlepszej homogenizacji ww. mieszanin i oparł się na doświadczeniach prowadzonych wcześniej w Instytucie;
- d. mieszanie polimerów podczas przetwórstwa ma za zadanie spełnienie dwu funkcji [102], tj.: rozdrobnienie fazy rozproszonej (FR) do odpowiedniej wielkości cząstek a następnie rozprowadzenie jej równomiernie w osnowie polimerowej – fazie ciągłej (OP);
- e. obie wyżej wymienione funkcje spełniają najlepiej układy uplastyczniające o działaniu ciągłym, a więc wylączarki jednoślismakowe (SSE) o specjalnej

konstrukcji [98, 109, 154] lub dwuślimakowe (TSE) [22, 28, 47, 59, 99, 111, 130];

- f. najkorzystniejszą charakterystykę mają układy dwuślimakowe współbieżne (TSE-W2W) o zazębających się lub częściowo zazębających się ślimakach. Dodatkową funkcją, jaką mogą spełniać takie układy, to kompatybilizacja reaktywna, którą opisano wcześniej [27, 29, 48, 67, 77, 128, 156];
- g. mieszaniny polimerowe są bardzo wrażliwe na krotność przetwarzania i wymagają stabilizacji. Stabilizację zapewnia kompatybilizacja, w tym również kompatybilizacja reaktywna, związana często z powstaniem trzeciej fazy (*interphase*) [24, 39, 50, 66, 69, 70, 71, 112, 122, 131, 146];
- h. zawartość fazy rozproszonej w osnowie polimerowej, która najbardziej wpływa na zmianę właściwości fazy ciągłej, to zakres 3-15% masowych [8, 68, 116, 151, 163]. Zawartości tej nie należy przekraczać, gdyż przy większych stężeniach cząstki fazy rozproszonej ulegają koalescencji (zlewaniu się w większe cząstki – aglomeraty), niwelując efekt wzmocnienia [30, 56, 58].

Powyższe stwierdzenia i spostrzeżenia upoważniają do sformułowania głównej hipotezy badawczej tej pracy.

3. PROBLEMATYKA ROZPRAWY

Przedstawiona ocena dotychczasowego stanu wiedzy oraz wnioski upoważniają do sformułowania założeń, głównej tezy badawczej pracy oraz celów dotyczących recyklingu i wykorzystania tworzyw polimerowych w postaci mieszanin.

3.1. Założenia rozprawy

Wstępnie ustalono, że tworzywa te przetwarzane będą wg opisanego dalej sposobu, tj.: z udziałem określonego składu mieszanin tworzyw, bez środków kompatybilizujących, przy zastosowaniu odpowiedniej maszyny przetwórczej.

W tym celu przeprowadzono następujące działania:

- określono możliwe w warunkach naturalnych, prawdopodobne rodzaje a także składy tworzyw i wykorzystano do prób,
- zaproponowano procedurę przetwarzania mieszanin polimerowych metodą wytłaczania w warunkach symulujących recyrkulację tworzyw wtórnych z wykorzystaniem wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej, wyposażonej w specjalnie dobrane układy uplastyczniające o funkcji dyspersyjno-dystrybucyjnej (intensywno-ekstensyjnej), charakteryzującej się dobrym rozdrabnianiem cząstek fazy rozproszonej z jednoczesnym ich równomiernym rozprowadzaniem w osnowie polimerowej,
- wybrano procedury badawcze dla przetworzonych w ten sposób tworzyw, jak i ich mieszanin, tj. konieczne dla ich oceny pod względem właściwości strukturalnych, mechanicznych, termicznych i reologicznych, a także starano się wykazać wpływ układu uplastyczniającego maszyny przetwórczej i składu mieszanin na strukturę mieszanin i ww. właściwości.

Stosowanie binarnych mieszanin tworzywowych, przetwarzanych w maszynach o specyficznych możliwościach homogenizujących, bez środków kompatybilizujących, szczególnie w przypadku tworzyw wtórnych, może przyczynić się do otrzymywania materiałów użytkowych o nowej jakości, minimalizując koszty dotychczas stosowanego recyklingu.

W założeniu praca powinna dać odpowiedź na następujące pytania:

1. Jak konfiguracje odpowiednio dobranych specjalnych segmentów ślimaków układu uplastyczniającego wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej wpływają na strukturę przetwarzanych mieszanin polimerowych oraz zmianę właściwości, głównie wytrzymałościowych, termicznych, reologicznych?
2. Jakie zmiany w strukturze chemicznej polimeru i mieszanin polimerowych wywołuje przetwarzanie tworzyw w wytłaczarce z układem uplastyczniającym o określonych funkcjach dyspersyjno-dystrybucyjnych; (czy można mówić o wytłaczaniu reaktywnym)?
3. Jak wygląda wizualnie ujednoludnienie mieszaniny polimerowej {wielkość cząstek osnowy polimerowej (OP) i fazy rozproszonej (FR)}?

3.2. Teza rozprawy

Istnieje możliwość doskonalenia jakości mieszanin polimerowych z tworzyw wtórnych przetwarzanych metodą wytłaczania z wykorzystaniem układu uplastyczniającego wytłaczarki typu W2W. Funkcje, jakie musi spełnić układ uplastyczniający w celu uzyskania najlepszego stopnia wymieszania i ujednordnienia składników to przede wszystkim działanie dyspersyjno-dystrybucyjne. Zarówno przegląd literatury, jak i doświadczenia własne dowodzą, że najlepsze wyniki rozdrabniania cząstek fazy rozproszonej (FR), jak i ich równomiernego rozprowadzenia w osnowie polimerowej (OP), uzyskano za pomocą wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej.

Wyniki analizy literatury i doświadczeń własnych w zakresie wytwarzania i przetwarzania mieszanin tworzyw polimerowych, aparatury do tego celu, ich fizykochemii, właściwości użytkowych i metod badawczych oraz ich ocena stanowią podstawę do przyjęcia następującej tezy badawczej:

istnieją dogodne warunki konstytuowania za pomocą wytłaczarek dwuślimakowych współbieżnych (o specjalnych konfiguracjach segmentów ślimaków) mieszanin z tworzyw termoplastycznych, również wtórnych o odpowiednim składzie, dla których można uzyskać struktury fazowe, zapewniające korzystne właściwości użytkowe.

3.3. Cel główny i cele szczegółowe

Zasadniczym (głównym) celem pracy jest ustalenie możliwości konstytuowania mieszanin binarnych z niekompatybilizowanych termoplastycznych wtórnych tworzyw polimerowych metodą wytłaczania dwuślimakowego współbieżnego (TSE-W2W) z udziałem wybranych konfiguracji elementów składowych układu uplastyczniającego, z przeznaczeniem na otrzymywanie wyrobów użytkowych z takich mieszanin. Wynika to z faktu, że takie mieszaniny najczęściej spotyka się w masie odpadów poużytkowych tworzyw.

Na cel główny rozprawy składają się cele szczegółowe, których osiągnięcie wyjaśni następujące problemy:

- czy w sposób prawidłowy dobrano warunki przygotowania i przetwarzania mieszanin polimerowych (z uwzględnieniem konstrukcji ślimaków),
- jaki jest wpływ dwu różnych konfiguracji elementów składowych ślimaków na właściwości przetwarzanych tworzyw i ich mieszanin,
- jaki jest ich wpływ na wielkości zmian wartości tych parametrów wywołanych różnymi warunkami przetwarzania,
- jaka jest zależność właściwości uzyskiwanych mieszanin od ich struktury fazowej.

Z powodów opisanych wcześniej wybrane tworzywa, jak i pary tworzyw, przetwarzano w stanie uplastycznionym, bez środków kompatybilizujących,

o określonym udziale fazy rozproszonej (FR) w osnowie polimerowej (OP) a pary polimerów przygotowywano o określonym zwiększającym się stężeniu. Zakłada się, że wszystkie zastosowane polimery do badań są niemieszalne ze sobą (wg tab. 1.2) [160].

Po to, aby osiągnąć wyżej wymienione cele rozprawy ustalono następujące kierunki działania:

- a) na podstawie wcześniejszych badań prowadzonych w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników [57-63] ustalono dwie konstrukcje ślimaków laboratoryjnej wyciśkarki dwuślimakowej współbieżnej BTSK-20 do konstytuowania mieszanin polimerowych, różniące się właściwościami dyspersyjno-dystrybucyjnymi,
- b) w tym celu wykorzystano odpowiednie segmenty składowe ślimaków wyciśkarki, tworząc z nich dwie konfiguracje, tj.: K2 i K5A, które opisano w punkcie 4.2, zachowując ich pierwotne oznaczenie,
- c) przeprowadzono wyciskanie tworzyw pierwotnych i mieszanin polimerowych z użyciem dwu ww. ślimaków w ustalonych warunkach celem otrzymania próbek w postaci regranulatu do wykonania prób wtryskiwania i dalszych badań fizykochemicznych,
- d) przeprowadzono badania porównawcze wytwarzania mieszanin polimerowych (o składach podobnych, które badano na BTSK-20) na klasycznej wyciśkarnie jednoślimakowej W-19 Brabender w postaci regranulatów do wstępnych badań mechanicznych.

3.4. Zakres rozprawy

Rozważania przedstawiono w 8 rozdziałach, ilustrując je wieloma rysunkami, wykresami, tabelami i fotografiami.

W rozdziale 1. opisano w zarysie problemy recyklingu tworzyw polimerowych na świecie, w Europie i w kraju oraz tematyki, jaką porusza niniejsza rozprawa.

W rozdziale 2. przedstawiono stan wiedzy dotyczący problemów technologii przetwarzania mieszanin tworzyw polimerowych, termodynamiki powstawania mieszanin polimerowych, a także sposobów ich wykonywania przy użyciu maszyn.

Rozdział 3. dotyczy założeń i celów, jakie postawiono w pracy, a także tezy głównej rozprawy.

Rozdział 4. obejmuje charakterystykę stanowisk laboratoryjnych do przetwarzania tworzyw i mieszanin polimerowych oraz warunków ich konstytuowania symulujących rzeczywisty przebieg recyklingu.

W rozdziale 5. zawarto ogólny algorytm pomiarów oraz opis metod badawczych, tj. aparatury badawczej oraz norm, wg których badano próbki.

W rozdziale 6. opisano i przeanalizowano wyniki badań oraz zwrócono uwagę na charakterystyczne zachowania się tworzyw, jak i ich mieszanin podczas symulowanego recyklingu.

W rozdziale 7. zawarto podsumowanie wyników oraz wnioski dotyczące wyników badań strukturalnych, mechanicznych termicznych i reologicznych. Zwrócono przede wszystkim uwagę na to, która z metod badawczych odznacza się większą czułością na zmiany parametrów przetwórczych i która daje więcej informacji nt. zmian w strukturze wewnętrznej polimerów, a także na problemy, jakie wystąpiły podczas realizacji rozprawy, między innymi, jaki jest wpływ konfiguracji elementów składowych układu uplastyczniającego na właściwości przetwarzanych tworzyw i ich mieszanin, czy też jaka jest zależność właściwości mieszanin od ich struktury fazowej.

Literatura obejmuje najważniejsze prace badawcze z ostatnich 20 lat dotyczące tematu mieszanin tworzyw polimerowych, aparatury do ich wytwarzania i przetwarzania, ich fizykochemii, właściwości użytkowych oraz metod badawczych. Okazały się one przydatne w pracy i pozwoliły na ustalenie tematyki badawczej, programu badań i zakresu rozprawy.

4. METODYKA BADAŃ

Z uwagi na obszerny program badań, do jego realizacji zastosowano odpowiednie urządzenia przetwórcze, a więc wyciarki i wtryskarkę, zapewniające prawidłowe warunki przetwórstwa w celu otrzymywania granulatu tworzyw przetwarzanych, jak i ich mieszanin wg programu podanego w dalszej części pracy.

4.1. Materiały do badań

Do badań zastosowano standardowe typy tworzyw pierwotnych, produkowanych i wykorzystywanych powszechnie przez przemysł krajowy:

- | | |
|--------------------------------|---|
| Polietylen (PE) | – LDPE FGAN, 18-D003 (Basell Orlen Polyolefins – Płock), |
| Polipropylen (PP) | – Moplen HP 456J (Basell Orlen Polyolefins – Płock), |
| Polistyren (PS) | – Owispol 525 (Firma Chemiczna Dwory S.A. – Oświęcim), |
| Poli(tereftalan etylenu) (PET) | – Elpet, typ butelkowy (Boryszew S.A., Oddział Elana w Toruniu), |
| Poli(chlorek winylu) (PVC) | – EWI-1N, 21% zmiękczenia (Zakłady Chemiczne Anwil S.A. – Włocławek). |

Tworzywo PVC jest produktem doświadczalnym firmy Anwil S.A., opartym na PVC suspensyjnym, przewidzianym dla przemysłu kablowego. Tworzywo to charakteryzuje się twardością 90-92^oSh w skali A, masą właściwą ok. 1,50 Mg·m⁻³ i wytrzymałością termiczną > 80 min w temperaturze 200°C. Zakres temperatur stosowania zawiera się w granicach od -55 do +105°C. Należy przypuszczać, że zastosowano prawdopodobnie zmiękczac polimeryczny.

Ustalono także skład mieszanin wykonywanych z tychże tworzyw. Jak już wspomniano w punkcie 2.9, skład ilościowo-jakościowy mieszanin dobierano tak, aby zapewnić najkorzystniejsze właściwości użytkowe badanych mieszanin. Podstawą doboru była analiza literaturowa opisana wcześniej, dotycząca zarówno zależności jakościowych [4, 122, 125-129] jak i ilościowych [12, 19, 63, 107, 108] proponowanych mieszanin. Na podstawie powyższych rozważań do badań zastosowano pary tworzyw w następujących kombinacjach: PE/PP, PE/PS, PE/PET, PE/PVC. Składy mieszanin przygotowywano wg schematu podanego w tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Skład jakościowo-ilościowy mieszanin polimerowych przygotowanych do badań

Skład jakościowy mieszanin	Skład ilościowy mieszanin, % mas.
PE/PS, PE/PP, PE/PET, PE/PVC	100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 15/85, 10/90, 5/95, 0/100

Mieszaniny granulatów pierwotnych poddano dwukrotnemu regranulowaniu na wylączarce dwuślimakowej współbieżnej (TSE-W2W) z użyciem wybranych konfiguracji ślimaków, co ma symulować rzeczywiste przetwórstwo tworzywa wtórnego, wg następującego schematu:

granulat (0R) Δ $\rightarrow$ wyrób gotowy $\rightarrow$ rozdrabnianie Δ $\rightarrow$ regranulat
użytkowy (2R) Δ $\rightarrow$ ponowne przetwórstwo na wyrób użytkowy

i oznaczano wartości odpowiednich parametrów, zarówno dla regranulatów, jak i kształtek wtryskowych, gdzie:

Δ – oznacza kolejne przetwórstwo z udziałem wylączarki.

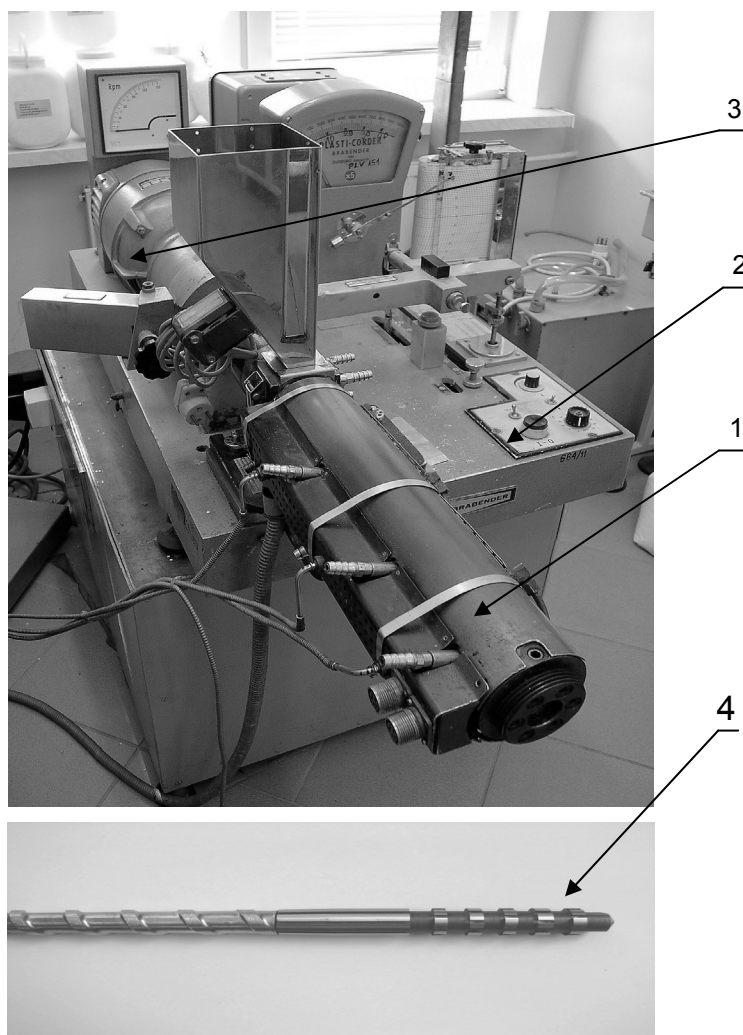
4.2. Stanowiska badawcze

Do konstytuowania mieszanin polimerowych wykorzystano opisane poniżej dwa typy wylączarek, tj. jednoślimakową i dwuślimakową, natomiast do przygotowywania próbek badawczych wykorzystano wtryskarkę.

Wylączarka W-19

Na fotografii 4.1 przedstawiono ogólny widok wylączarki W-19 Brabender, za pomocą której prowadzono badania wstępnego przetwarzania tworzyw. Na wylączarce tej przeprowadzono porównawcze badania wylączania tworzyw pierwotnych i mieszanin polimerowych. Miały one charakter poglądowy i orientacyjny, gdyż funkcje przetwórcze, prezentowane przez techniki wylączania dwuślimakowego współbieżnego i ww. jednoślimakowego w rozprawie są różne. Starano się ustalić efektywność układu uplastyczniającego wylączarki W-19, wyposażonej w ślimak z końcówką mieszającą, często stosowany w praktyce, w stosunku do zastosowanych układów typu TSE-W2W na podstawie porównania wyników badań właściwości mechanicznych, które uznać można za najbardziej reprezentatywne dla wstępnej oceny tworzyw. Wyniki badań mechanicznych mieszanin uzyskanych z udziałem wylączarki W-19 przedstawiono w tabeli 6.2 i na rys. 6.8-6.10.

Na stanowisku badawczym uzyskiwano regranulaty tworzyw pierwotnych i mieszanin polimerowych, poddawane dalszej procedurze badawczej. Wytłaczarka wyposażona jest w ślimak o średnicy $D = 19 \text{ mm}$ i długości roboczej $25D$ z końcówką mieszająco-ścinającą, ułatwiającą osiągnięcie stabilizacji termodynamicznej przetwarzanej mieszaniny.



Fot. 4.1. Widok ogólny wytłaczarki Brabender typ W-19: 1 – cylinder ze ślimakiem $L/D = 25$, 2 – moduł sterujący, 3 – moduł napędowy, 4 – końcówka mieszająco-ścinająca ślimaka $L/D = 25$

Wytłaczarka BTSK-20

Ogólny widok układu uplastyczniającego wytłaczarki BTSK-20 firmy Bühler przedstawiono na fotografii 4.2. Jest ona wyposażona w układ części-

wo zazębiających się ślimaków współbieżnych, o średnicy $D = 20$ mm i długości roboczej $40D$.

Konstrukcje ślimaków do badań dobrano doświadczalnie na podstawie analizy wyników wcześniejszych prac prowadzonych w Instytucie IMPiB, związanych z wytwarzaniem kompozycji polimerowych. Wybrano konstrukcje, które okazały się być najbardziej efektywne w mieszaniu składników kompozycji PP z talkiem przy zastosowaniu ww. maszyny przetwórczej. Miernikiem jakości wymieszania była ocena prawidłowości rozprowadzenia cząstek talku w osnowie PP i wielkości cząstki talku [137, 138].

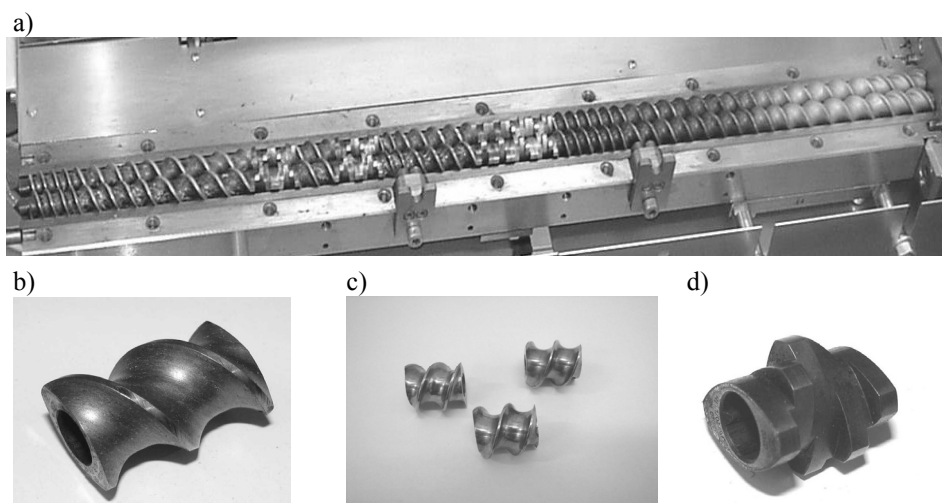
Konfiguracja segmentów ślimaków K2 odznacza się lepszymi właściwościami transportującymi, natomiast zastosowana w badaniach konfiguracja segmentów ślimaków K5A charakteryzuje się, w porównaniu z konfiguracją K2, znacznie większą intensywnością mieszania rozdrabniającego (dyspersyjnego) i rozprowadzającego (dystrybutywnego) cząstek mieszanin polimerowych dwuskładnikowych. Wynika to z zastosowania odpowiednich segmentów o lewym kierunku pochylenia linii śrubowej (przeciwny kierunek transportowania tworzywa), oznaczanych SE 20/20 Li (K5A) zamiast segmentów o prawym kierunku pochylenia linii śrubowej (K2). Powoduje to spiętrzenie tworzywa przed strefami odgazowania swobodnego i wymuszonego, wydłuża czas przebywania mieszaniny w strefach intensywnego mieszania rozdrabniająco-rozprowadzającego, w których zamontowane są segmenty ugniatające KBW 90/3/15 (odpowiedzialne za mieszanie rozdrabniające) i KBW 45/5/20 (odpowiedzialne za mieszanie rozprowadzające).

Schematy konstrukcji ślimaków K2 oraz K5A przedstawiono na rysunkach 4.1a i 4.1b, a konstrukcję segmentów wspomagających działanie dystrybutywne składników mieszaniny tworzyw (prawo- i lewoskrętnych) – na fotografiach 4.2b-d. Ze względu na fakt, że ww. konfiguracje segmentów ślimaków będą podstawą do rozwoju dalszego szeregu konstrukcji przewidzianych do innych zadań, postanowiono zachować w rozprawie wcześniej stosowane oznaczenie, tj. K2 i K5A.

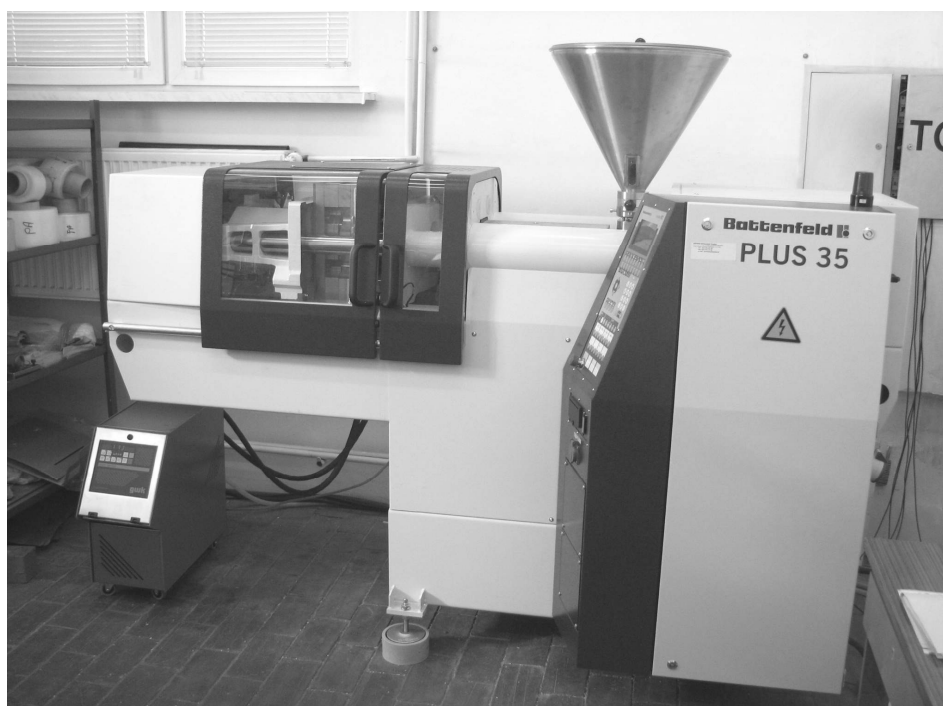
Na stanowisku tym uzyskiwano granulaty tworzyw pierwotnych i mieszanin polimerowych, które były poddawane dalszej procedurze badawczej.

Wtryskarka PLUS 35

Do wytwarzania znormalizowanych kształtek do badań wytrzymałościowych metodą wtryskiwania zastosowano wtryskarkę laboratoryjną typ Battenfeld PLUS 35. Ogólny widok wtryskarki przedstawiono na fotografii 4.3. Układ uplastyczniający wyposażony jest w ślimak o średnicy 22 mm i długości roboczej $L/D = 17$. Siła zamykania osiąga wartość 350 kN.



Fot. 4.2. Widok ogólny przykładowej konfiguracji segmentów ślimaka wylączarki dwuślimakowej współbieżnej (TSE-W2W) firmy Bühler typ BTSK-20: a) komplet ślimaków segmentowych (porównaj fot. 2.1), b) segment transportujący dwuzwojowy prawoskrętny, c) segment cofający dwuzwojowy lewoskrętny, d) segment ugniatający



Fot. 4.3. Widok wtryskarki laboratoryjnej Battenfeld typ PLUS 35



Rys. 4.1. Schemat konstrukcji słimaków wyłaczarki współpracującej firmy Bühler typ BTKS-20: a) konfiguracja segmentów K2 ^{*}), b) konfiguracja segmentów K5A ^{*})

SEGMENTY ŚLIMAKÓW – oznaczenia symboli: SK – segment jednozwojowy, SE – segment dwuzwojowy transportujący; SKN – segment (przejściowy) jedno – i dwuzwojowy; liczby: pierwsza – skok uzwojenia, druga – długość segmentu; KBW – segmenty ugniatające, liczby: pierwsza – kąt między osiami symetrii krzywek, druga – liczba elementów krzywkowych, trzecia – długość segmentu, litery – kierunek pochylenia pozornej linii śrubowej elementów krzywkowych i ślimakowych, (kierunek lewy – litery Li, kierunek prawy – brak liter)

*) w dalszej części rozprawy będzie używana skrócona nazwa – ślimaki K2, ślimaki K5A

4.3. Warunki przetwarzania tworzyw i ich mieszanin

Bliższe dane dotyczące niektórych parametrów technicznych opisanych wyżej maszyn przetwórczych oraz parametrów technologicznych procesów przetwarzania z ich udziałem tworzyw zebrano w tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Parametry procesu przetwarzania tworzyw w maszynach zastosowanych w rozprawie

Parametry techniczno-technologiczne wylaczarki typ Brabender W-19					
Konfiguracja układu jednoślakowego			25D z końcówką mieszającą		
Temp. tworzywa w głowicy, °C			190 (PE, PP, PVC), 200 (PS), 260 (PET)		
Ciśnienie tworzywa w głowicy, bar			Zmienne		
Prędkość obrotowa ślimaków, rpm			120		
Nastawy temperatur w strefach °C					
I 195	II 200	III 200	IV 195	Gł. zmienne, jw.	Chłodzenie: Powietrzne

Parametry techniczno-technologiczne wylaczarki typ Bühler BTSK-20					
Konfiguracja ślimaków W2W			K2, K5A		
Moment obrotowy, %			48		
Pobór mocy, kW			0,63		
Temp. tworzywa w głowicy, °C			190 (PE, PP, PVC), 200 (PS), 260 (PET)		
Ciśnienie tworzywa w głowicy, bar			Zmienne		
Prędkość obrotowa ślimaków, rpm			250		
Nastawy temperatur w strefach °C					
I 195	II 200	III 200	IV 195	Gł. Zmienne	Chłodzenie: Powietrzne

Parametry techniczno-technologiczne wtryskarki typ Battenfeld PLUS 35					
Objętość wtrysku, cm ³			38		
Temperatura wtryskiwania, °C			190 (PE, PP, PVC), 200 (PS), 260 (PET)		
Czas cyklu, s			25		

5. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MIESZANIN

5.1. Ogólny algorytm badań

Po to, aby zrealizować cele rozprawy podane w punkcie 3.3 opracowano ogólny algorytm badań, obejmujący następujący zestaw czynności:

- a) mieszaniny przetwarzano za pomocą wyciśkarki dwuślimakowej współbieżnej, wykazującej funkcje dyspersyjne i dystrybucyjne w stosunku do przetwarzanych mieszanek polimerowych, wyposażonej w układy uplastyczniające, które w trakcie wstępnych prób laboratoryjnych zapewniały dobre właściwości ujednolabiające kompozycji w postaci polimerów mieszanych z wypełniaczami mineralnymi;
- b) do badań wytypowano polimery produkcji krajowej, które występują w kraju, w masie odpadów tworzywowych użytkowych, w ilościach podanych wcześniej (wg tab. 1.3);
- c) przygotowywano mieszaniny dwuskładnikowe, które otrzymywano z głównym udziałem tworzywa występującego w największych ilościach, tj. PE, a pary polimerów przetwarzano w postaci uplastycznionej, bez środków kompatybilizujących;
- d) temperatury przetworstwa tworzyw pierwotnych jak i ich mieszanin, ustalono na podstawie wytycznych normy dotyczącej wyznaczania wskaźnika MFR;
- e) udział fazy rozproszonej FR w osnowie OP nie przekraczał określonej wartości, powyżej której następuje koalescencja jej cząstek, a pary polimerów przygotowywano wg zwiększającego się stężenia co 5%;
- f) Zastosowane do prób tworzywa pierwotne granulowane, jak i ich mieszaniny, przetwarzano w warunkach symulujących rzeczywiste operacje recyklingu stosowane w praktyce (schemat procedury symulacyjnej przedstawiony zostanie w dalszej części pracy);
- g) wyniki badań służyć będą odzyskowi tworzyw użytkowych, jednakże próby prowadzono na tworzywach pierwotnych, granulowanych (o standardowych wymiarach, tj. ok. 3-4 mm) z tego względu, aby uzyskać niczym niezakłócony obraz faktycznego wpływu operacji przetwarzania na konstituowanie mieszanin polimerowych.

Przedmiotem dalszych badań były zarówno granulaty, jak i wykonane z nich badawcze kształtki wtryskowe. Plan wszystkich grup pomiarów, które wykonano w ramach niniejszej pracy przedstawiono w tabeli 5.1. Zarówno granulaty, jak i wykonane z nich kształtki wtryskowe poddano odpowiednim badaniom.

Tabela 5.1. Wykaz przeprowadzonych pomiarów *)**)

Lp.	Tworzywo (mieszanina)	Właściwości												Wersja ślimaka	
		mechaniczne				termiczne				reologiczne		strukturalne			
		σ_R , MPa	ε_R , %	E, MPa	a_K , kJ·m ⁻²	DSC, °C, %	TGA, °C	HDT, °C	OIT, min	MFR, g·10min ⁻¹	η , Pa·s	FTIR	SEM		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
1	PE (OR)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	-		
2	PP (OR)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-		
3	PS (OR)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-		
4	PET (OR)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-		
5	PVC (OR)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	-		
6	PE (2R-I)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	-		
7	PP (2R-I)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-		
8	PS (2R-I)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-		
9	PET (2R-I)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-		
10	PVC (2R-I)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	-		
11	PE (2R-II)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	-		
12	PP (2R-II)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-		
13	PS (2R-II)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-		
14	PET (2R-II)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-		
15	PVC (2R-II)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	-		

cd. tabeli 5.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
16	PE/PP-5 (2R-I)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	K2
17	PE/PP-10 (2R-I)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	
18	PE/PP-15 (2R-I)	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+	
19	PP/PE-15 (2R-I)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	
20	PP/PE-10 (2R-I)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	
21	PP/PE-5 (2R-I)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	
22	PE/PS-5 (2R-I)	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+	
23	PE/PS-10 (2R-I)	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-	-	
24	PE/PS-15 (2R-I)	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+	
25	PS/PE-15 (2R-I)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	
26	PS/PE-10 (2R-I)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	
27	PS/PE-5 (2R-I)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	
28	PE/PET-5 (2R-I)	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+	
29	PE/PET-10 (2R-I)	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-	-	
30	PE/PET-15 (2R-I)	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+	
31	PET/PE-15 (2R-I)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	
32	PET/PE-10 (2R-I)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	
33	PET/PE-5 (2R-I)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	
34	PE/PVC-5 (2R-I)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	
35	PE/PVC-10 (2R-I)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	
36	PE/PVC-15 (2R-I)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	
37	PVC/PE-15 (2R-I)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	
38	PVC/PE-10 (2R-I)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	
39	PVC/PE-5 (2R-I)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	

cd. tabeli 5.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
40	PE/PP-5 (2R-II)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	K5A
41	PE/PP-10 (2R-II)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	
42	PE/PP-15 (2R-II)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	
43	PP/PE-15 (2R-II)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	
44	PP/PE-10 (2R-II)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	
45	PP/PE-5 (2R-II)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	
46	PE/PS-5 (2R-II)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	
47	PE/PS-10 (2R-II)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	
48	PE/PS-15 (2R-II)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	
49	PS/PE-15 (2R-II)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	
50	PS/PE-10 (2R-II)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	
51	PS/PE-5 (2R-II)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	
52	PE/PET-5 (2R-II)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	
53	PE/PET-10 (2R-II)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	
54	PE/PET-15 (2R-II)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	
55	PET/PE-15 (2R-II)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	
56	PET/PE-10 (2R-II)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	
57	PET/PE-5 (2R-II)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	
58	PE/PVC-5 (2R-II)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	
59	PE/PVC-10(2R-II)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	
60	PE/PVC-15(2R-II)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	
61	PVC/PE-15(2R-II)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	
62	PVC/PE-10(2R-II)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	
63	PVC/PE-5 (2R-II)	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	

Objaśnienia:

(+) – próby wykonane (-) – próby niewykonane

*) rzeczywiste wykonanie wskazanych wyżej prób dla poszczególnych mieszanin opisano w odpowiednim rozdziale.

**) przedstawiony schemat badań nie uwzględnia badań porównawczych mechanicznych, przeprowadzonych z udziałem wytłaczarki jednoślیمakowej W-19, których wyniki przedstawiono w tabeli 6.2 i na rys. 6.8 – 6.10.

Dodatkowe oznaczenia zastosowane w tabeli:

0R – tworzywa pierwotne

2R-I – tworzywa pierwotne i ich mieszaniny, przetwarzane w maszynie typu W2W z udziałem ślimaków K2

2R-II – tworzywa pierwotne i ich mieszaniny, przetwarzane w maszynie typu W2W z udziałem ślimaków K5A

Przykładowe oznaczenie mieszanin polimerowych:

– PP/PE-15 (2R-II) – mieszanina polimerowa 15% mas. PE w osnowie PP, przetwarzana symulacyjnie z udziałem konfiguracji segmentów ślimaka K5A

Uwaga: Numeracja próbek w kolejnych tabelach zawierających wyniki zgodna jest z numeracją próbek podaną w tabeli 5.1.

Kształtki poddawano badaniom:

- struktury (SEM),
 - mechanicznym (wytrzymałość na rozciąganie σ_R , wydłużenie względne przy rozciąganiu ε_R , moduł sprężystości wzdłużnej M , uderność z karbem a_K),
 - termicznym (HDT),
- natomiast granulaty poddawano badaniom:
- strukturalnym (FTIR),
 - termicznym (DSC, TGA, OIT),
 - reologicznym (wskaźnik MFR, współczynnik lepkości η).

5.2. Badania strukturalne

Badania strukturalne wytypowanych próbek tworzyw prowadzono metodą FTIR oraz elektronowej mikroskopii skaningowej SEM.

Badania spektroskopowe w podczerwieni FTIR

Celem badań była analiza zmian składu chemicznego dostarczonych próbek polimerów w formie granulatów pierwotnych i regranulatów w zależności od warunków przetwórstwa. Próbkę każdego granulatu rozdrabniano, mieszano z bromkiem potasu KBr i formowano pastylki, które następnie umieszczano w aparacie. Wykonywano widma transmisyjne w podczerwieni, stosując spektrofotometr typ *ATI Matson Genesis Series FTIR* firmy ATI Matson (USA) z transformacją fourierowską. Widma IR rejestrowano w zakresie częstotliwości $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, liczba skanów wynosiła 300, rozdzielczość $\pm 1\text{ cm}^{-1}$.

Analizę FTIR przeprowadzono jedynie dla tworzyw pierwotnych przetwarzanych na wyciączarce laboratoryjnej W2W, ze względu na duże zakłócenia wywoływane obecnością drugiej fazy i z przewidywanymi trudnościami z interpretacją widm.

Badania struktury fazowej i morfologii z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM)

Obserwacje mikroskopowe wykonano na powierzchniach przełamów uzyskanych podczas łamania próbek wyjętych z ciekłego azotu celem otrzymania nieznieskształconego mechanicznie przekroju poprzecznego próbki. Przełomy naparowywano cienką warstwą węgla w napyłarce próżniowej Jeol typ *JEE 4B* firmy JEOL (Japonia). Proces taki jest niezbędny w celu otrzymania stabilnego obrazu w mikroskopie elektronowym. Tak przygotowane próbki umieszczano w specjalnych uchwytach i wykonywano zdjęcia o rozdzielczości 50 i 20 μm . Obrazy powierzchni przełamów rejestrowano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) typ *Vega 5135MM* firmy TESCAN (Czechy) w kontraście elektronów wtórnych (SE) przy napięciu przyspieszającym 15 kV.

W wielu przypadkach do metod badań struktury fazowej zalicza się również metodę DSC jako taką, która daje dużo informacji nt. struktury chemicznej badanych tworzyw. Ze względu jednakże na fakt, że metodę tę stosuje się przy

zastosowaniu aparatury i procedury podobnej do TGA, umiejscawiana ona jest w grupie metod badań termicznych.

5.3. Badania mechaniczne

Badania właściwości mechanicznych dotyczyły oznaczania wytrzymałości na rozciąganie i udarności z karbem, które prowadzono wg wymagań Polskich Norm.

Oznaczanie wytrzymałości na rozciąganie

W przypadku prób wytrzymałościowych na rozciąganie wg PN-EN-ISO 527 rejestrowano wartości następujących wielkości fizycznych:

- wytrzymałość na rozciąganie,
- wydłużenie względne próbki przy rozciąganiu,
- współczynnik (moduł) sprężystości wzdłużnej.

Próby rozciągania prowadzono na stanowisku do badań wytrzymałościowych na aparacie typ *Tiratest 27025* (Niemcy). Sterowanie procesem zrywania próbki było możliwe za pomocą specjalnego programu bądź bezpośrednio na maszynie. Wyniki oznaczeń były zapisywane na dysku komputera. Przed przystąpieniem do zrywania próbki należało zadać w programie wartości przekroju poprzecznego próbki oraz ścieżkę zapisywania wyników. Zrywanie odbywało się z dwoma prędkościami, pierwsza z nich wynosiła $V_1 = 1,0 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ w czasie pierwszej minuty zrywania oraz $V_2 = 50,0 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ do momentu zerwania próbki. Prędkość V_1 służyła do wyznaczania modułu sprężystości wzdłużnej E badanych próbek w zakresie prawa Hooke'a. Do badań rozciągania poszczególnych serii używano kształtek – wiosełek wtryskiwanych typu 1A wg zaleceń normy PN-EN-ISO 527-3.

Parametry kształtki typ 1A do prób rozciągania były następujące:

- l_0 – 80 mm – długość kształtki,
- a – 10 mm – szerokość kształtki,
- b – 2 mm – grubość kształtki.

Parametry zrywarki typ *Tiratest 27025* były następujące:

- głowica pomiarowa, zakres siły, kN – 3,
- prędkość przesuwu trawersy, $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ – $V_0 = 1,0$,
- $V_1 = 1,0$,
- $V_2 = 50,0$.

Oznaczanie udarności z karbem

Oznaczanie udarności z karbem dla wszystkich serii prowadzono wg PN-EN ISO 179-1 na kształtkach wtryskowych typ 2 według PN-EN ISO 527-3, otrzymanych na wtryskarce, charakteryzujących się następującymi wymiarami:

- l – 80 mm,
- a – 10 mm, (oznaczenia l , a , b jw.)
- b – 4 mm.

Oznaczenie udarnośći z karbem prowadzono na młocie udarowym według Charpy'ego. Zastosowana energia udaru wynosi 1 J. Kształt karbu uzyskiwano w sposób powtarzalny na odpowiednim urządzeniu przewidzianym do tego celu, również wg zaleceń ww. normy.

Parametry młota Charpy'ego typ *Impats 15/50* (Niemcy):

energia udarowa [J]	– 1,
prędkość młota udarowego [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	– 2,90,
temperatura pomiaru [$^{\circ}\text{C}$]	– 20,
typ karbu	– A.

5.4. Badania termiczne

Badania właściwości termicznych, które przeprowadzono wg wymagań Polskich Norm obejmowały:

- oznaczanie temperatury topnienia, przejść fazowych i stopnia krystalizacji metodą DSC,
- badania termogravimetryczne TGA granulatów tworzyw pierwotnych i ich mieszanin,
- oznaczenie temperatury HDT na kształtkach wtryskowych z tworzyw pierwotnych i ich mieszanin,
- badania OIT – czasu indukcji utleniania dla granulatów tworzyw pierwotnych i ich mieszanin.

Badania DSC

Badania DSC prowadzono wg normy PN-EN ISO 11357-1:2002. Celem badań było oznaczenie temperatur i entalpii przejść fazowych charakterystycznych dla badanych próbek tworzyw pierwotnych i przetwarzanych metodą DSC. Temperatury i entalpie przejść fazowych występujących w badanych próbkach granulatów polimerowych określono metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przy zastosowaniu mikrokalorymetru Mettler-Toledo typ *DSC 822^e/700* (USA). Rejestrację termogramu każdej z próbek przeprowadzono z prędkością ogrzewania wg poniższego schematu. Próbki badano w cyklu trzech przebiegów temperaturowych: I nagrzewanie, chłodzenie, II nagrzewanie próbek wg następującego schematu:

I nagrzewanie (I cykl)	– od -65°C do 220°C z szybkością $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,
czas przebywania w temp. 220°C	– 3 min,
chłodzenie (II cykl)	– od 220°C do -50°C z szybkością $-20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
czas przebywania w temp. -50°C	– 3 min,
II nagrzewanie (III cykl)	– od -50°C do 220°C z szybkością $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,

atmosfera ochronna gazu obojętnego – N_2 ,
 szybkość przepływu – $60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

Przebiegi temperaturowe aparat rejestrował automatycznie. Opierając się na uzyskanych termogramach, wyznaczano:

- temperaturę zeszklenia T_g ,
- temperaturę topnienia składnika mieszaniny, T_m , odpowiadającą maksimum endotermicznego pikę topnienia danego polimeru,
- stopień krystaliczności próbki, S_K .

Do analizy i interpretacji wyników wykorzystano dane dotyczące wartości temperatury przemiany szklistej T_g , temperatury topnienia T_m oraz stopnia krystalizacji S_K tworzyw pierwotnych i przetwarzanych mieszanin z wykorzystaniem ślimaków K2 i K5A. Zdaniem autora, w przypadku mieszanin najciekawsze są zależności wpływu obecności fazy rozproszonej (FR) na stopień krystaliczności S_K osnowy polimerowej (OP). W przypadku mieszanin polimerowych do rozważań brano właśnie ten parametr.

Badania termograwimetryczne TGA

Badania TGA prowadzono na termograwimetrze, aparacie Mettler-Toledo typ *TGA/SDTA 851^e/1100* (USA) wg normy PN-EN ISO 11358:2004 w następujących warunkach:

- zakres temperatury pomiaru [$^{\circ}\text{C}$] – 25-700,
- szybkość nagrzewania próbek [$^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$] – 20,
- atmosfera ochronna gazu obojętnego – N_2 ,
- szybkość przepływu [$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$] – 60.

Rejestrowano wartości następujących czynników: temperatury początku rozkładu badanego materiału T_p , temperatury końca rozkładu badanego materiału T_K , oraz temperatury średniej rozkładu materiału T_{SR} . Uzyskane wartości są niezbędne do analizy zachowań termicznych przetwarzanych tworzyw pierwotnych, jak i kompozytów. Do analizy zachowań termicznych mieszanin polimerowych uwzględniano tylko wartości T_p i T_{SR} .

Oznaczanie temperatury HDT

Do badań HDT wg PN-EN ISO 75-2:2006 poszczególnych próbek używano kształtek – wiosełek wtryskiwanych typu 1A wg zaleceń normy PN-EN-ISO 527-3 jak w przypadku rozciągania, jednakże o grubości 4 mm. Aparat firmy Donserv typu *D-VICAT/3/250 FA* (Polska) jest dwustanowiskowy. Umożliwia jednocześnie oznaczanie temperatury mięknięcia metodą Vicata (VST) oraz temperatury ugięcia pod obciążeniem (HDT). Aparat zapewnia warunki oznaczania zgodne z następującymi normami: ASTM 648, ASTM 1525, DIN 53 460, DIN 53 461, PN-EN ISO 306, PN-EN ISO 75. Badania prowadzono wg procedury B z zastosowaniem naprężenia zginającego, równego 0,45 MPa. Zakres temperaturowy obejmował wartości do 250°C przy stabilności temperaturowej układu nagrzewającego $0,1^{\circ}\text{C}$. Programowanie szybkości nagrzewania – 50 , $120^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ lub dowolnie. Zakres pomiarowy w granicach 0-20 mm. Do-

kładność pomiaru – 0,01 mm. Strzałka ugięcia – 0,34-0,38 mm. Określano temperaturę, przy której strzałka ugięcia badanej próbki wyniesie 0,34-0,38 mm.

Badania OIT

Badania OIT prowadzono wg normy EN 728 na różnicowym kalorymetrze skaningowym do badań DSC, Mettler-Toledo typ 822^e/700 (USA), który ma możliwość zmiany atmosfery gazu w trakcie pomiaru, który ma także opcję oznaczania czasu indukcji utlenienia OIT. Badanie wykonano utrzymując próbkę badanego materiału w warunkach izotermicznych w temperaturze 200°C w strumieniu tlenu o prędkości przepływu 50 ml·min⁻¹. Jako gazu odniesienia użyto azotu o czystości 99,998%, stosując tę samą prędkość przepływu gazu. Określano czas, po którym próbka wykazywała efekt egzotermiczny.

5.5. Badania reologiczne

Badania właściwości reologicznych prowadzono zgodnie z obowiązującymi normami ISO zarówno dla tworzyw pierwotnych, jak i mieszanin polimerowych na jednym typie aparatu, w ramach tego samego eksperymentu. Badania wartości wskaźnika MFR i współczynnika lepkości η wzajemnie uzupełniają się; wyższa wartość MFR oznacza mniejszą wartość współczynnika lepkości. Pozwala to w sposób właściwy ocenić właściwości reologiczne badanych materiałów.

Oznaczanie wskaźnika MFR

Badania reologiczne realizowano zgodnie z normą ISO 1133, tj. wyznaczano wskaźnik MFR na aparacie Dynisco typ *Melt Indexer 4003* (USA). Metoda polega na wyznaczeniu wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia uplastycznionego tworzywa (MFR) w odpowiednich warunkach temperaturowych przewidzianych normą. Wartość wskaźnika wyznaczano dla tworzyw granulowanych pierwotnych, jak i mieszanin w jednostkach [g·10min⁻¹]. Badanie dotyczy przede wszystkim porównania wpływu regranulowania na zmianę wartości parametrów reologicznych.

Oznaczanie współczynnika lepkościowego η

Badania współczynnika lepkości η prowadzono na aparacie do wyznaczania wartości MFR (jw.), z zastosowaniem dodatkowego programu obliczeniowego firmy Kayeness Inc. do wyznaczania objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia uplastycznionego tworzywa MVR. Wyznaczenie tych wartości, jak również porównanie wartości współczynnika lepkości dla tworzyw pierwotnych jak i ich mieszanin, podawanych w Pa·s, tj. jednostkach lepkości dynamicznej, może mieć istotne znaczenie dla ponownego wykorzystania tworzyw wtórnych.

W przypadku mieszanin przyjmowano warunki pomiaru wartości ww. parametrów jak dla składnika o wyższej temperaturze topnienia, zgodnie z wymaganiami norm ISO.

6. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Badania obejmowały cztery podstawowe grupy parametrów określających wpływ, jaki wywołują różne konfiguracje segmentów ślimaków układów uplastyczniających maszyny przetwórczej na badane mieszaniny polimerowe, tj. na właściwości strukturalne, mechaniczne, termiczne i reologiczne.

Wyniki badań w formie tabelarycznej i graficznej zebrano i przedstawiono w rozdziałach poniżej.

6.1. Wyniki badań strukturalnych

Badania strukturalne prowadzono przy użyciu metod FTIR i SEM. Należy je rozpatrywać dwojako: jako zmiany zachodzące w strukturze polimerów jedynie tworzyw pierwotnych, badanych za pomocą FTIR, oraz wybranych mieszanin polimerów badanych za pomocą SEM. Wyniki badań przedstawiono poniżej.

Badania spektroskopowe w podczerwieni FTIR

Wyniki badań FTIR tworzyw pierwotnych przedstawiają wykresy na rysunkach 6.1-6.5. Nie zrealizowano badań FTIR dla mieszanin polimerowych, gdyż mogłyby uniemożliwić prawidłową interpretację nakładających się widm. Badania FTIR wskazują na zmiany w strukturze łańcucha badanego polimeru, czy wzrasta liczba grup metylenowych $-CH_3$, czy zmienia się struktura krystaliczna polimeru, czy następuje rozgałęzienie struktury łańcucha (sieciowanie) a także, czy następuje jej utlenienie.

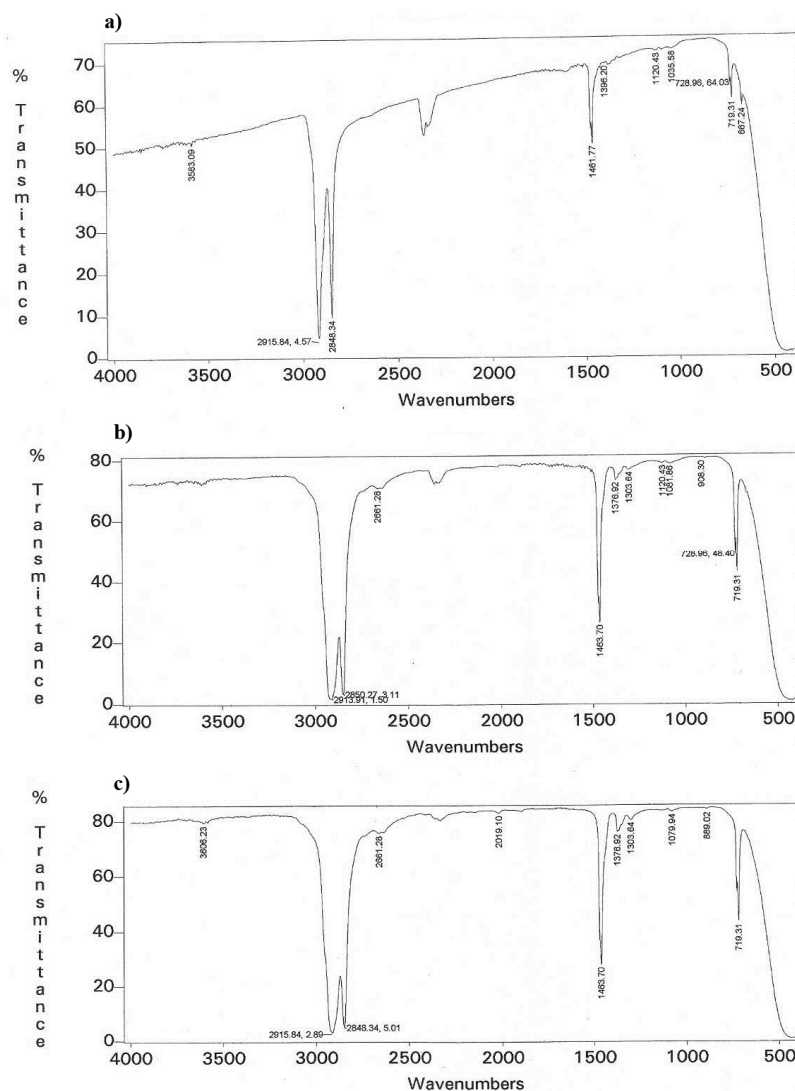
Polietylen PE

Widma PE – badane z preparatów w formie granulatu pierwotnego (0R), przetworzonego z udziałem ślimaków K2 (2R-I) i K5A (2R-II) przedstawiają wykresy na rysunku 6.1. Podstawowe pasma charakteryzujące skład łańcucha polimerowego PE to:

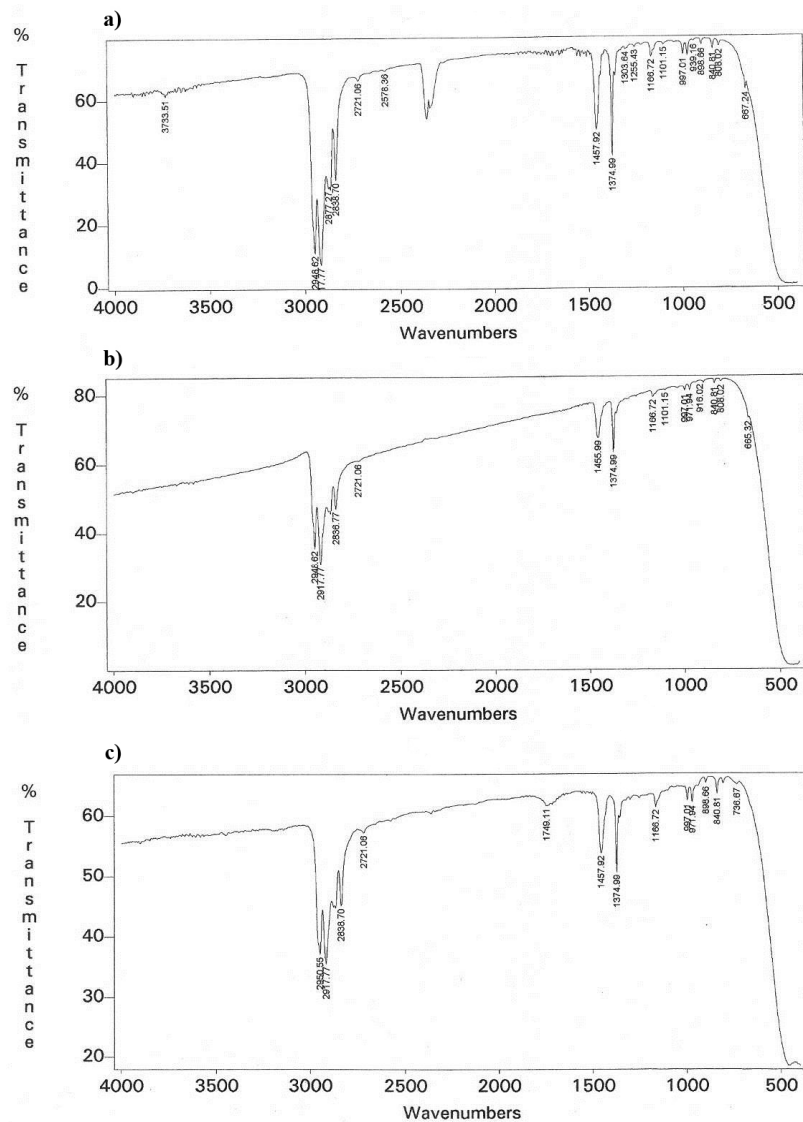
- 1377 cm^{-1} odpowiadające rozciągającym drganiom symetrycznym grup metylenowych $-CH_3$,
- 719 cm^{-1} odpowiadające tzw. pasmu krystalicznemu,
- około 1463 cm^{-1} odpowiadające drganiom zginającym w grupie $-CH_2$,
- złożone pasmo $2600-3200\text{ cm}^{-1}$, odpowiadające drganiom walencyjnym C-H w grupie $-CH_2$.

Zwiększająca się intensywność pasma 1377 cm^{-1} w widmie regranulatu otrzymanego na K2 i K5A świadczy o wyższym stężeniu grup $-CH_3$ w porównaniu z granulem pierwotnym. Proces wytłaczania może więc wpływać na zwiększone występowanie grup metylenowych w strukturze łańcucha LDPE, a nawet rozgałęzień dłuższych, o czym świadczy zwiększająca się intensywność

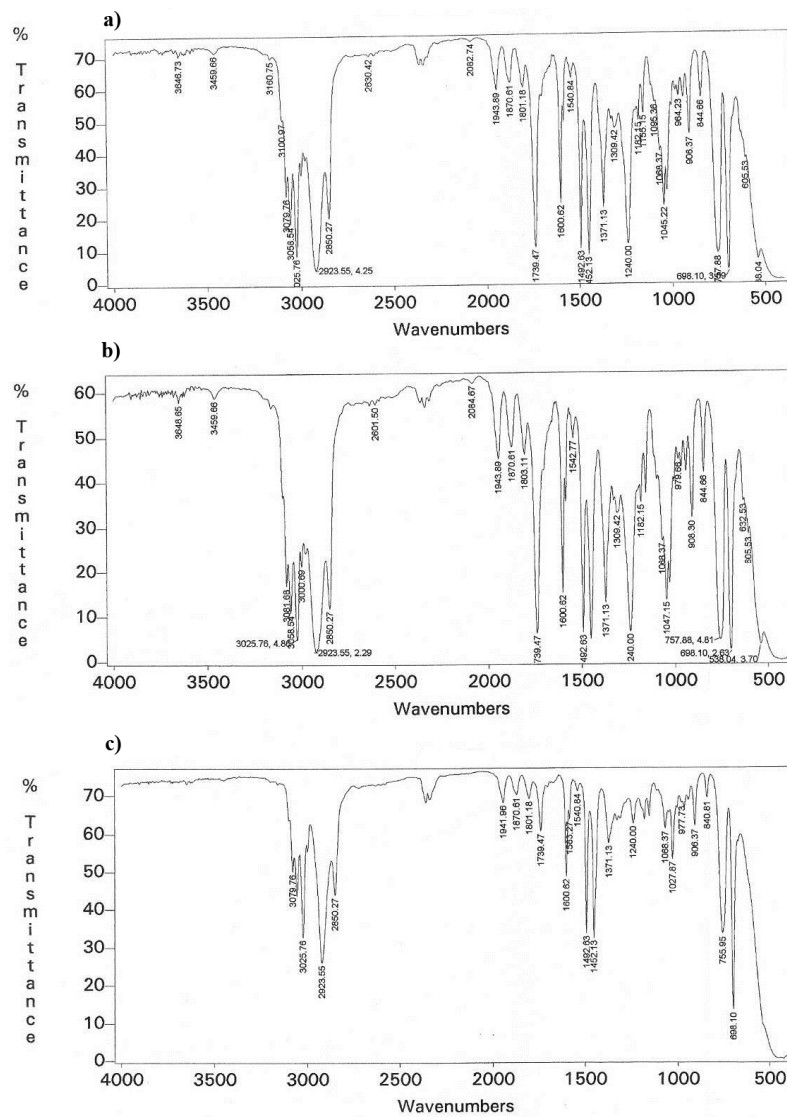
pasm w zakresie $2600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. Wzrost intensywności pasma 719 cm^{-1} świadczy o wzroście stopnia krystaliczności regranulatów PE, otrzymywanych odpowiednio z udziałem ślimaków K2 i K5A. Koresponduje to z obserwacjami wyników badań reologicznych i zachowaniem się wskaźnika MFR i współczynnika lepkości dla PE przetwarzanego z udziałem obu typów ślimaków.



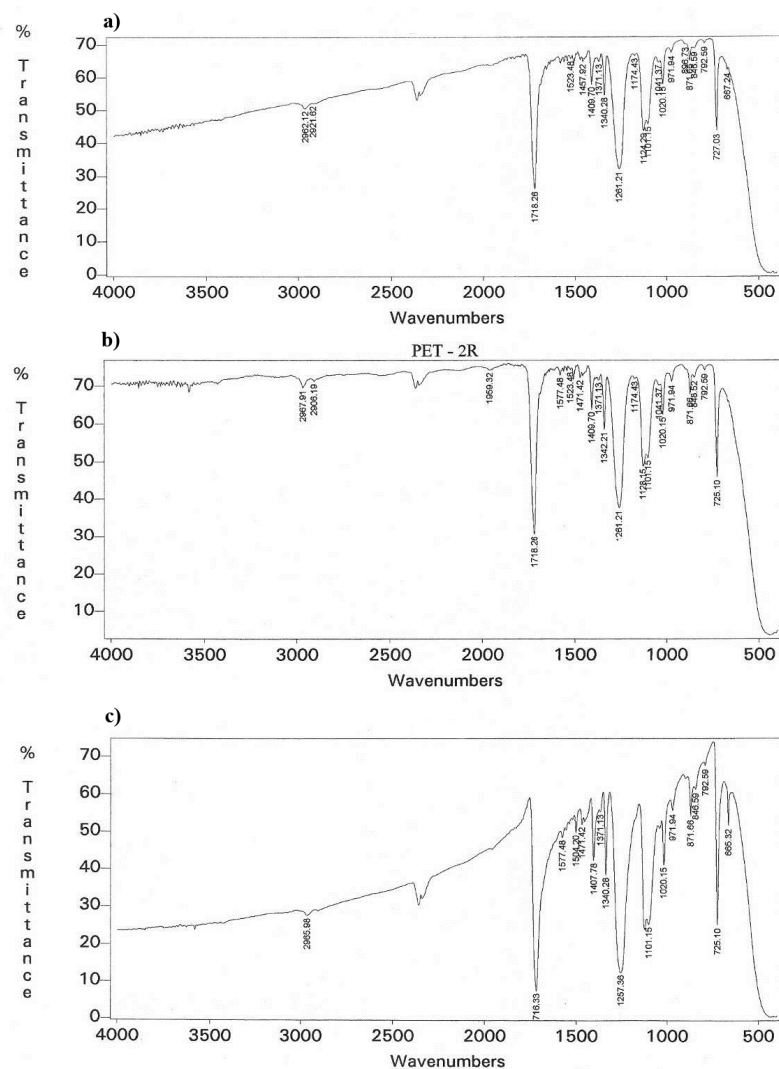
Rys. 6.1. Widma FTIR polietylenu: a) – próbka nr 1, b) – próbka nr 6, c) – próbka nr 11 (numeracja próbek wg tabeli 5.1)



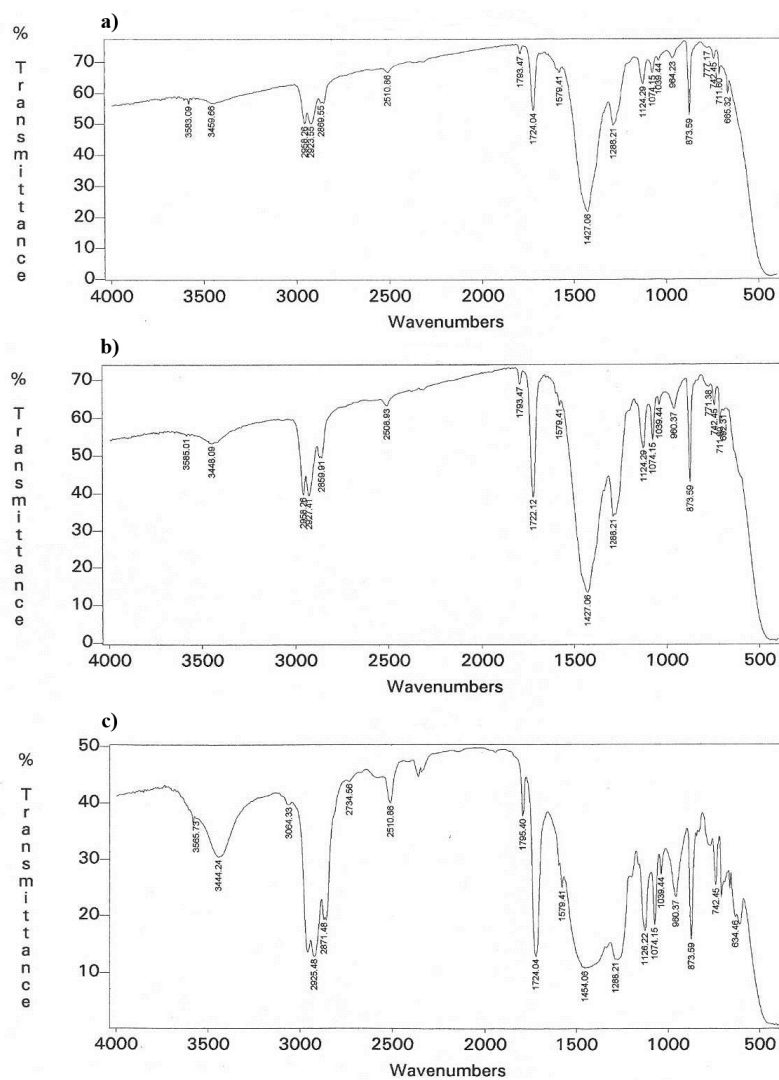
Rys. 6.2. Widma FTIR polipropylenu: a) – próbka nr 2, b) – próbka nr 7, c) – próbka nr 12 (numeracja próbek wg tabeli 5.1)



Rys. 6.3. Widma FTIR polistyrenu: a) – próbka 3, b) – próbka 8, c) – próbka 13 (numeracja próbek wg tabeli 5.1)



Rys. 6.4. Widma FTIR politereftalanu etylenu: a) – próbka 4, b) – próbka 9, c) – próbka 14 (numeracja próbek wg tabeli 5.1)



Rys. 6.5. Widma FTIR polichlorku winylu: a) – próbka 5, b) – próbka 10, c) – próbka 15 (numeracja próbek wg tabeli 5.1)

Polipropylen PP

Widma PP – badane z preparatów w formie granulatu pierwotnego, przetworzonego z udziałem ślimaków K2 i K5A przedstawiają wykresy na rysunku 6.2. Podstawowe pasma charakteryzujące skład łańcucha polimerowego PP to:

- 1168, 998 i 973 cm^{-1} , odpowiadające kołyszącym drganiom grup metylo- wych $-\text{CH}_3$,

- około 1374 cm^{-1} , odpowiadające symetrycznym drganiom rozciągającym w grupie $-\text{CH}_3$,
- około 1457 cm^{-1} , odpowiadające drganiom zginającym C-H w ugrupowaniu $-\text{CH}_2$,
- złożone pasmo w zakresie około $2750\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ – odpowiadające drganiom walencyjnym C-H w grupie $-\text{CH}_2$.

Pasma w obszarze $1500\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ mogą odpowiadać niewielkiemu utlenieniu próbki, przy czym pewien stopień utlenienia polimeru jest zauważalny dopiero w regranulacie K5A, natomiast niezauważalny w porównaniu z K2 czy z granulem pierwotnym (pasmo 1749 cm^{-1}).

Zmienna intensywność pasm 1374 cm^{-1} i 1457 cm^{-1} w widmie PP (K2) w porównaniu z widmem PP (K5A) i PP pierwotnego świadczy o tym, że grupy $-\text{CH}_3$ w pewnych warunkach przetwórstwa zanikają (ślimaki K2), co może oznaczać zmniejszanie się rozgałęzienia łańcucha polimeru a pojawiają się przy ślimakach K5A (wzrost rozgałęzienia łańcucha).

Polistyren PS

Widma PS – badane z preparatów w formie granulatu pierwotnego, przetworzonego na ślimakach K2 i na K5A przedstawiają wykresy na rysunku 6.3. Podstawowe pasma charakteryzujące skład łańcucha polimerowego PS to:

- pasmo 760 cm^{-1} – drgania zginające pozapłaszczyznowe pierścieni fenylo-
wych,
- pasmo około 1490 cm^{-1} i 1602 cm^{-1} , odpowiadające drganiom rozciągającym w grupie C=C pierścienia aromatycznego,
- pasmo około 1451 cm^{-1} , odpowiadające drganiom nożycowym grupy $-\text{CH}_2$,
- silne, złożone pasmo w zakresie około $2700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, odpowiadające drganiom rozciągającym ugrupowań $-\text{CH}$ w pierścieniu aromatycznym.

W widmie PS zauważa się pasmo 1740 cm^{-1} , które może pochodzić od ugrupowania karbonylowego C=O, i może świadczyć o pewnym stopniu utlenienia, jednakże widma wszystkich trzech badanych próbek są bardzo podobne do siebie, co może oznaczać względną odporność tego tworzywa na różne rodzaje przetwórstwa.

Poli(tereftalan etylenowy) PET

Widma PET – badane z preparatów w formie granulatu pierwotnego, przetworzonego na ślimakach K2 i na K5A przedstawiają wykresy na rysunku 6.4. Podstawowe pasma charakteryzujące skład łańcucha polimerowego PET to:

- pasmo około 1720 cm^{-1} , odpowiadające drganiom grupy C=O w ugrupowaniu estrowym C(O)O,
- około 1453 cm^{-1} , odpowiadające drganiom zginającym w ugrupowaniu $-\text{CH}_2$, zanika w próbkach regranulatów przetwarzanych na ślimakach K2 i K5A,
- 1370 cm^{-1} , odpowiadające drganiom wahadłowym grup $-\text{CH}_2$, pozostaje niezmienne dla trzech badanych przypadków,

- pasmo złożone z maksimum głównym przy 2967 cm^{-1} , odpowiadające drganiom walencyjnym w ugrupowaniu $-\text{CH}_2$.

Głównym mechanizmem podczas przetwarzania PET jest jego hydroliza pod wpływem ciepła i stąd wzrastająca intensywność pasma $1718\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$ odpowiedzialnego za wzrost ilości grup $\text{C}=\text{O}$, obserwowanego dla próbek otrzymywanych z udziałem obu typów ślimaków.

Obecne na widmach PET pasma w obszarze $1500\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ mogą odpowiadać niewielkiemu utlenieniu próbek, przy czym stopień utlenienia jest wyższy dla polimerów przetwarzanych przy pomocy ślimaków K2 i K5A niż polimeru pierwotnego. Pasma 1453 cm^{-1} , wskazujące również na występowanie fazy amorficznej w widmie polimeru pierwotnego w porównaniu z widmem regranulatu K2 i K5A sugeruje brak lub niewielkie zmiany stopnia krystaliczności polimeru w zależności od rodzaju przetwórstwa.

Poli(chlorek winylu) PVC

Widma PCV – badane z preparatów w formie granulatu pierwotnego (0R), przetworzonego z udziałem obu typów ślimaków przedstawiają wykresy na rysunku 6.5. Podstawowe pasma charakteryzujące skład łańcucha polimerowego PVC to:

- pasmo 698 cm^{-1} – odpowiadające drganiom rozciągającym w grupie $-\text{C}-\text{Cl}$,
- 1430 cm^{-1} – odpowiadające drganiom nożycowym grupy $-\text{CH}_2$,
- silne złożone pasmo w zakresie $2740\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ – odpowiadające drganiom rozciągającym ugrupowań $-\text{CH}$ i $-\text{CH}_2$.

Na zboczu pasma 1724 cm^{-1} występuje dodatkowo pasmo przy 1796 cm^{-1} , które można przypisać ugrupowaniom nadtlenkowym. Można się spodziewać, że ze względu na przebiegający proces granulowania na zestawach ślimaków o zwiększającej się funkcji ścinająco-ugniatającej następuje wzmożone tworzenie się grup nadtlenkowych.

Zwiększające się pasmo 960 cm^{-1} i 964 cm^{-1} , odpowiadające drganiom $-\text{C}-\text{H}$ w ugrupowaniu $-\text{CH}=\text{CH}-$ świadczy o częściowym oddzielaniu się chloru od chlorowodoru $\text{H}-\text{Cl}$. Słabo widoczne w widmach badanych próbek prawdopodobne pasmo 1331 cm^{-1} może pochodzić od IV-rzędowego atomu C, co sugeruje występowanie wiązań sieciujących.

Jak wynika z przeprowadzonych badań, wszystkie badane polimery przetwarzane na wytlaczarce W2W (BTSK-20) z użyciem ślimaków K2 i K5A mają zmienioną budowę chemiczną w porównaniu do próbek polimerów pierwotnych. Analizowane próbki są w większym lub mniejszym stopniu utlenione. Polimery o strukturze krystalicznej są mniej podatne na utlenienie z powodu większej stabilności mechanicznej i ograniczonej dyfuzji tlenu atmosferycznego do obszarów amorficznych.

Największe zmiany wśród próbek obserwuje się w przypadku polimerów z ugrupowaniami bocznymi (PCV, PP, PS), a wśród nich szczególnie PCV,

gdyż cząsteczka chlorowodoru jest lotnym składnikiem, który może wydzielić się w trakcie procesu przetwarzania polimeru.

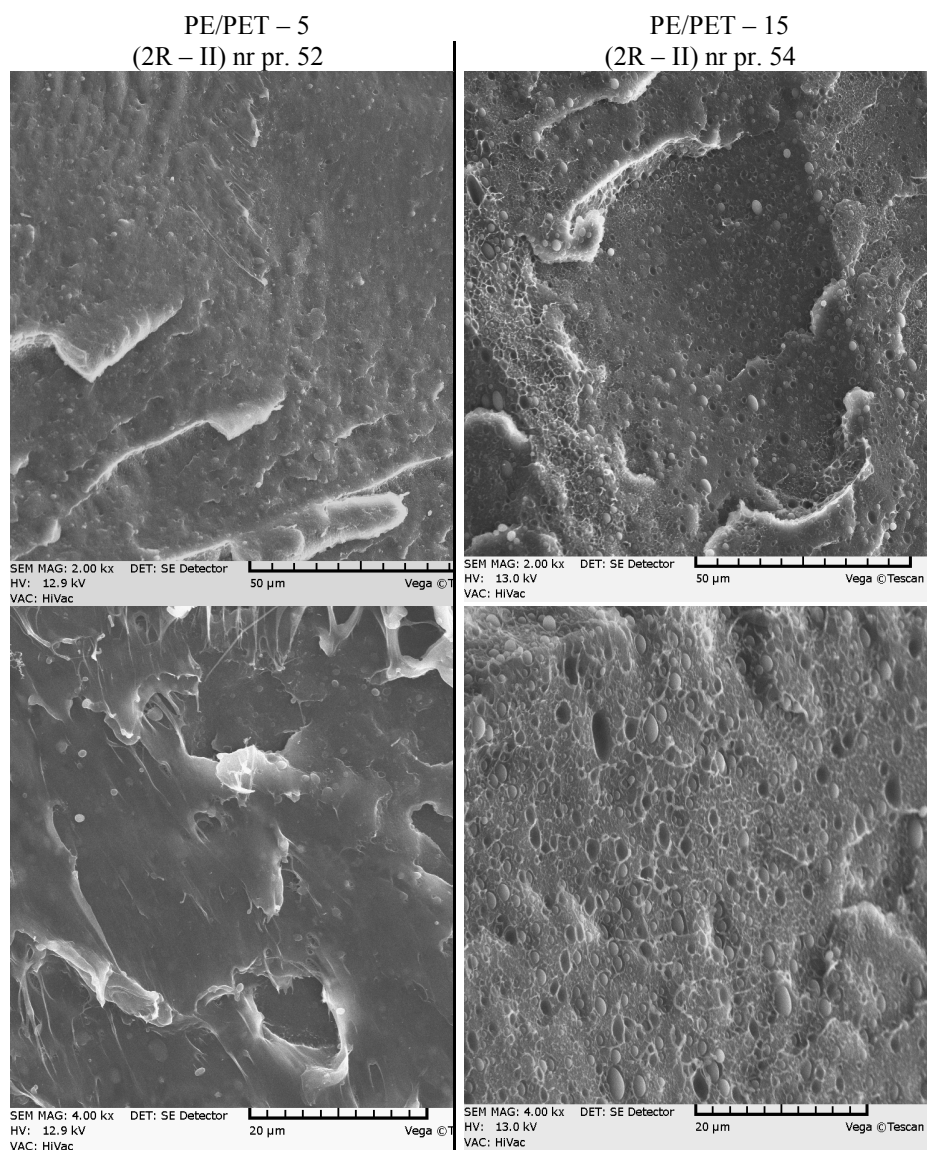
Dokładna analiza składu łańcuchów poszczególnych polimerów wymagałaby uzupełniających badań przeprowadzonych innymi metodami. Analiza widm w podczerwieni jest bowiem utrudniona ze względu na bogactwo pasm, wzajemne ich nakładanie się, jak również ze względu na występowanie i wpływ pasm stereoregularnych oraz tzw. amorficznych i krystalicznych. Z tego właśnie względu metodą FTIR nie badano mieszanin polimerowych.

Badania struktury fazowej i morfologii z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM)

Badaniu poddano wybrane próbki przedstawione w tabeli 6.1, a wyniki badań przedstawiono w postaci 16 zestawów fotografii (fot. 6.1-6.16.), obrazujących przełomy próbek wytworzonych przy użyciu ślimaków K2 i K5A, badanych w rozdzielczości 20 μm wraz z odpowiednim komentarzem.

W wielu przypadkach fotografie przełomów próbek mieszanin przetwarzanych z udziałem ślimaków K2 wykazują wyraźną strukturę dwufazową, gdzie pojawiają się ziarna tworzywa FR, podczas gdy te same mieszaniny, przetworzone z udziałem ślimaków K5A wykazują całkowitą jednorodność. Wielkość ziaren FR w obserwowanych przełomach w zależności od sposobu przetworstwa mieszanin (ze ślimakami K2 czy K5A) zmienia się od ok. 5-6 μm (K2) do około $\leq 1 \mu\text{m}$. Zdjęcia przełomów próbek mieszanin tworzyw w ciekłym azocie pokazują struktury, które można uznać jako mieszalne lub niemieszalne, jeżeli są obserwowane przy odpowiedniej rozdzielczości, jednakże wiadomo, że są one niemieszalne termodynamicznie.

Przykładowe przełomy próbek pokazano na rysunku 6.6. Obrazują one porównanie próbek mieszanin polimerowych PE/PET o różnych stężeniach fazy rozproszonej (FR) w osnowie polimerowej (OP).

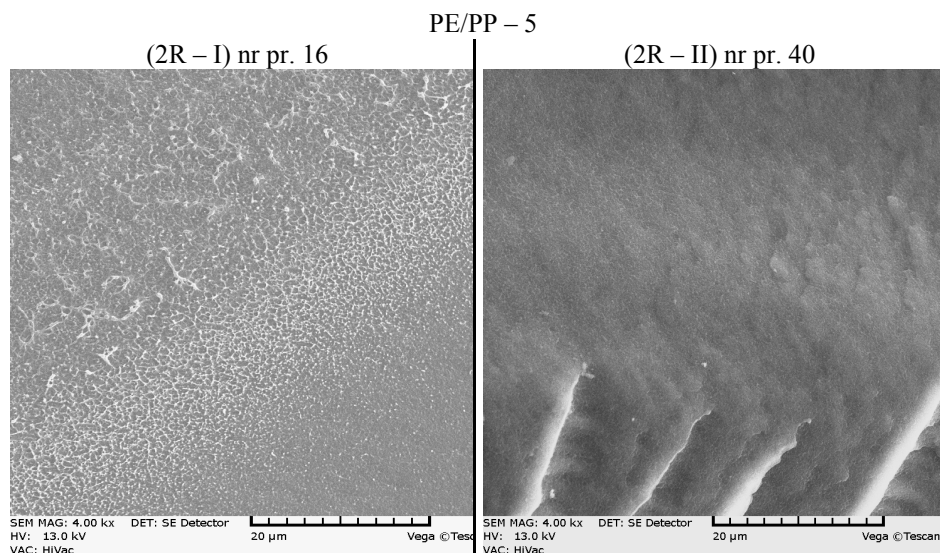


Rys. 6.6. Przykładowe przełomy mieszanin PE/PET-5 i PE/PET-15 (nr próbki 52 i 54 wg tabeli 5.1) o różnym powiększeniu, przetwarzane z udziałem ślimaków K5A

Tabela 6.1. Zestawienie fotografii próbek poddawanych badaniom SEM

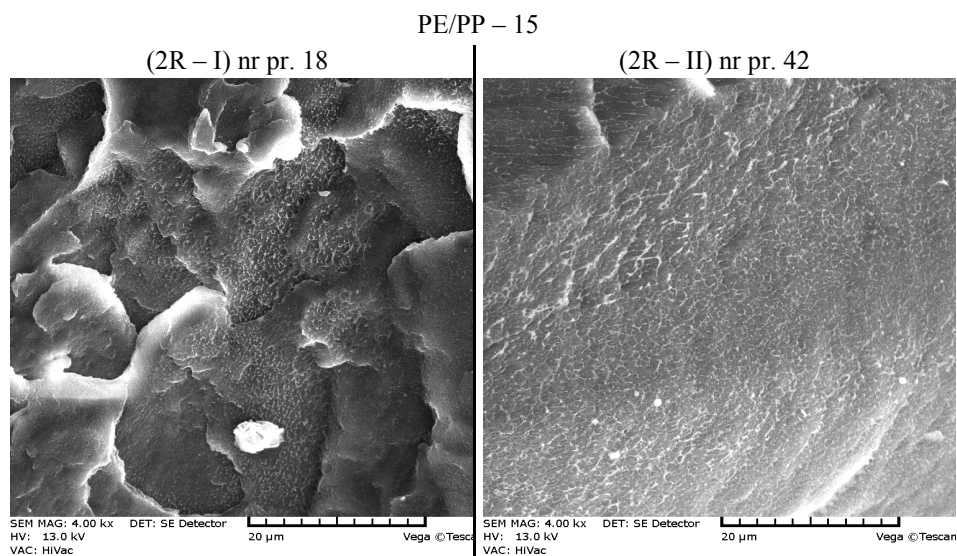
Numer próbki	Materiał (mieszanka)	Fotografia (numer kolejny w opracowaniu)
16	PE/PP – 5 (2R-I)	fot. 6.1
40	PE/PP – 5 (2R-II)	
18	PE/PP – 15 (2R-I)	fot. 6.2
42	PE/PP – 15 (2R-II)	
19	PP/PE – 15 (2R-I)	fot. 6.3
43	PP/PE – 15 (2R-II)	
21	PP/PE – 5 (2R-I)	fot. 6.4
45	PP/PE – 5 (2R-II)	
22	PE/PS – 5 (2R-I)	fot. 6.5
46	PE/PS – 5 (2R-II)	
24	PE/PS – 15 (2R-I)	fot. 6.6
48	PE/PS – 15 (2R-II)	
25	PS/PE – 15 (2R-I)	fot. 6.7
49	PS/PE – 15 (2R-II)	
27	PS/PE – 5 (2R-I)	fot. 6.8
51	PS/PE – 5 (2R-II)	
28	PE/PET – 5 (2R-I)	fot. 6.9
52	PE/PET – 5 (2R-II)	
30	PE/PET – 15 (2R-I)	fot. 5.10
54	PE/PET – 15 (2R-II)	
31	PET/PE – 15 (2R-I)	fot. 6.11
55	PET/PE – 15 (2R-II)	
33	PET/PE – 5 (2R-I)	fot. 6.12
57	PET/PE – 5 (2R-II)	
34	PE/PVC – 5 (2R-I)	fot. 6.13
58	PE/PVC – 5 (2R-II)	
36	PE/PVC – 15 (2R-I)	fot. 6.14
60	PE/PVC – 15 (2R-II)	
37	PVC/PE – 15 (2R-I)	fot. 6.15
61	PVC/PE – 15 (2R-II)	
39	PVC/PE – 5 (2R-I)	fot. 6.16
63	PVC/PE – 5 (2R-II)	

Numeracja próbek zgodna z tabelą 5.1.



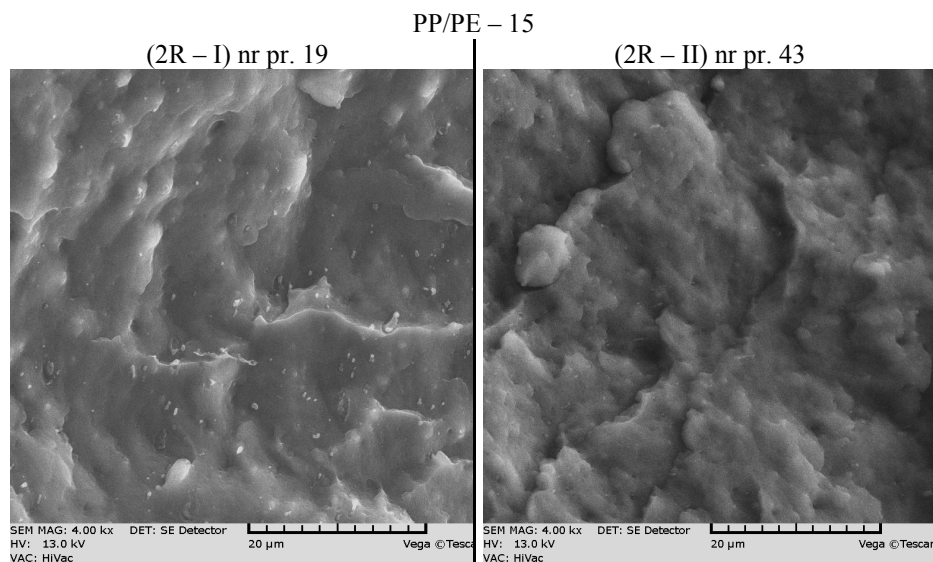
Fot. 6.1. Struktura przełamów SEM próbek

Wyraźnie widoczna dwufazowa struktura mieszaniny przetwarzanej na K2. Przetwórstwo na K5A zwiększa jednorodność mieszaniny. Rozmiar ziaren polipropylenu, którego zawartość w mieszaninie wynosi 5%, jest bardzo mały ($< 1\mu\text{m}$).



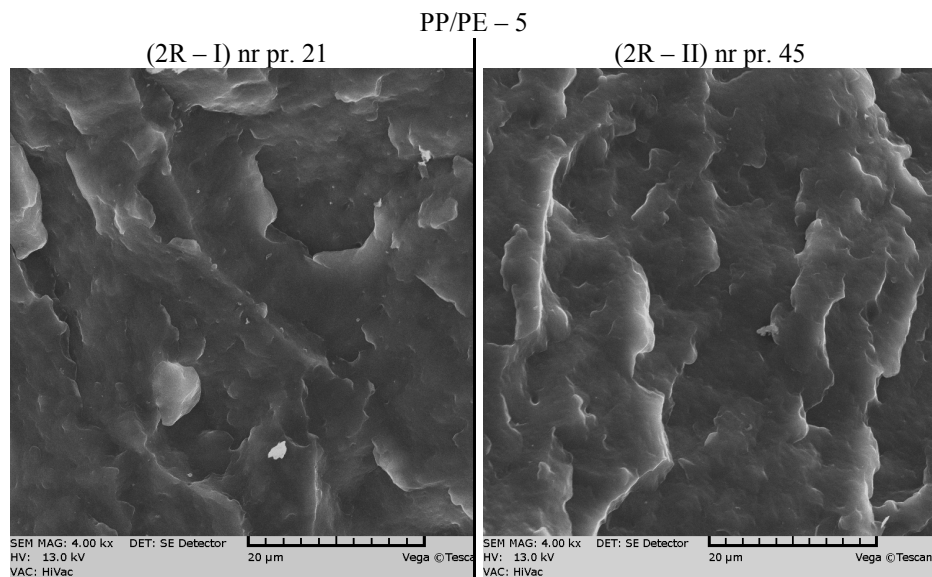
Fot. 6.2. Struktura przełamów SEM próbek

Faza ciągła PE, w której dość równomiernie rozłożone są niewielkich rozmiarów ziarna PP oraz jeden aglomerat (rozmiar ok. $5\mu\text{m}$). Dwukrotne przetwórstwo z użyciem ślimaków K5A prowadzi do większej jednorodności struktury.



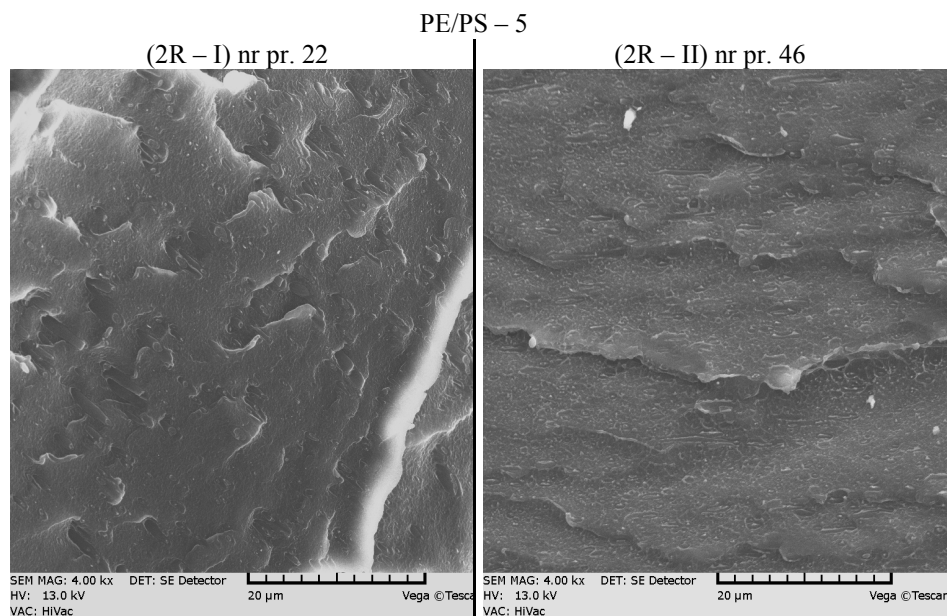
Fot. 6.3. Struktura przełomów SEM próbek

Struktura mieszaniny z 15% zawartością polietylenu jest jednorodna, widoczne ziarna PE niewielkich rozmiarów ($< 1 \mu\text{m}$). Wzrost homogenizacji dla przetwórstwa mieszaniny na K5A.



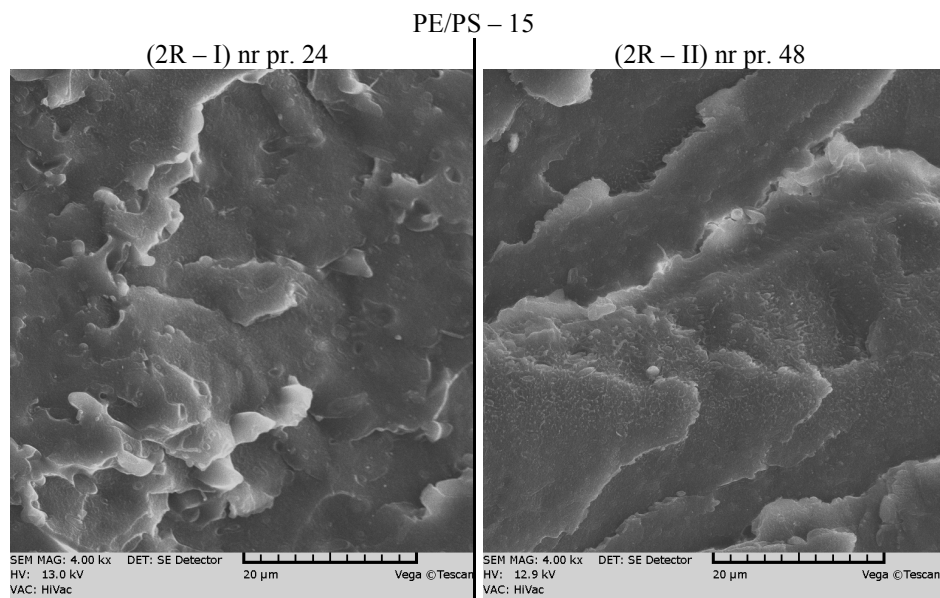
Fot. 6.4. Struktura przełomów SEM próbek

Struktura mieszaniny jednorodna, brak widocznych ziaren PE (zawartość PE 5%). Brak wyraźnych zmian struktury w dla mieszaniny poddanej przetwórstwu na K5A.



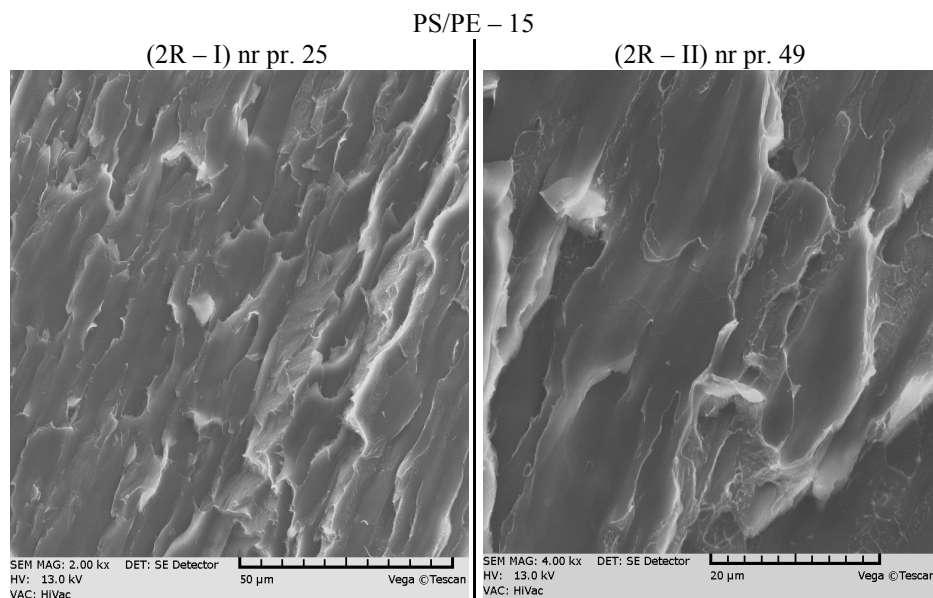
Fot. 6.5. Struktura przełamów SEM próbek

W przetwarzanej na K2 mieszaninie widoczne wtrącenia polistyrenu, wzrost jednorodności w wyniku przetwórstwa na K5A.



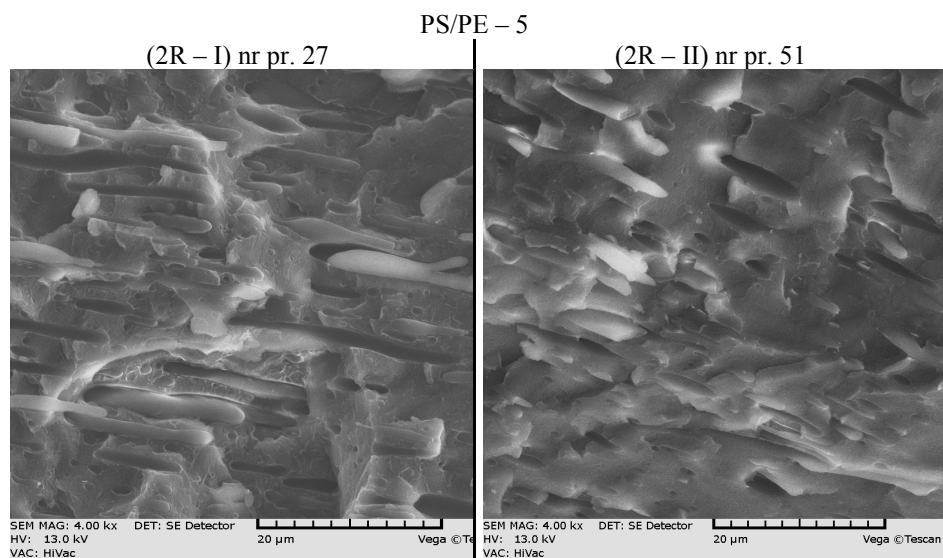
Fot. 6.6. Struktura przełamów SEM próbek

Mieszanina o dużej jednorodności. Brak znaczących zmian w zależności od konstrukcji ślimaków.



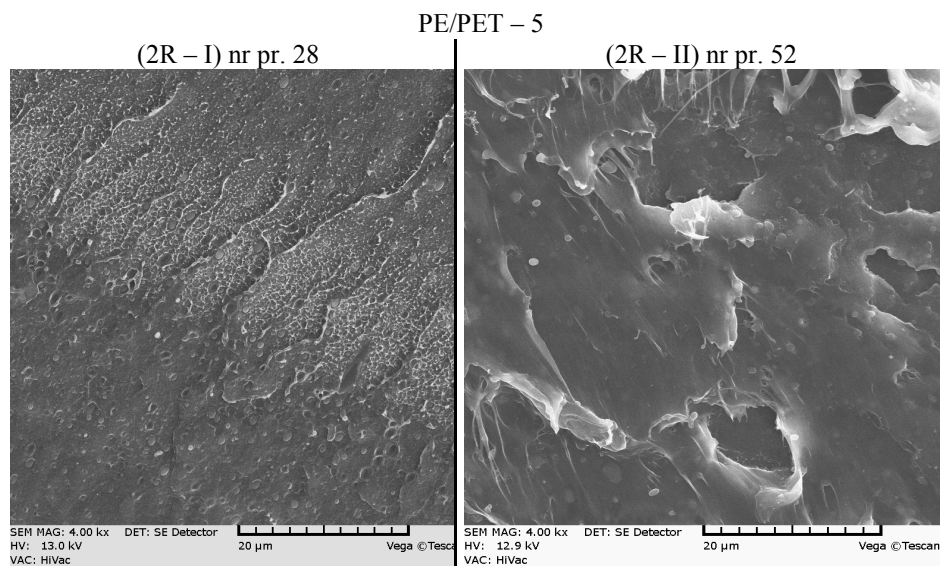
Fot. 6.7. Struktura przełamów SEM próbek w różnych powiększeniach

Na zdjęciach przełamów mieszaniny polistyrenu z 15% dodatkiem PE otrzymywanej z udziałem ślimaków K2 wyraźnie widoczna jest wielowarstwowość struktury badanej mieszaniny, która ulega ujednolodnieniu po przetwórstwie na K5A.



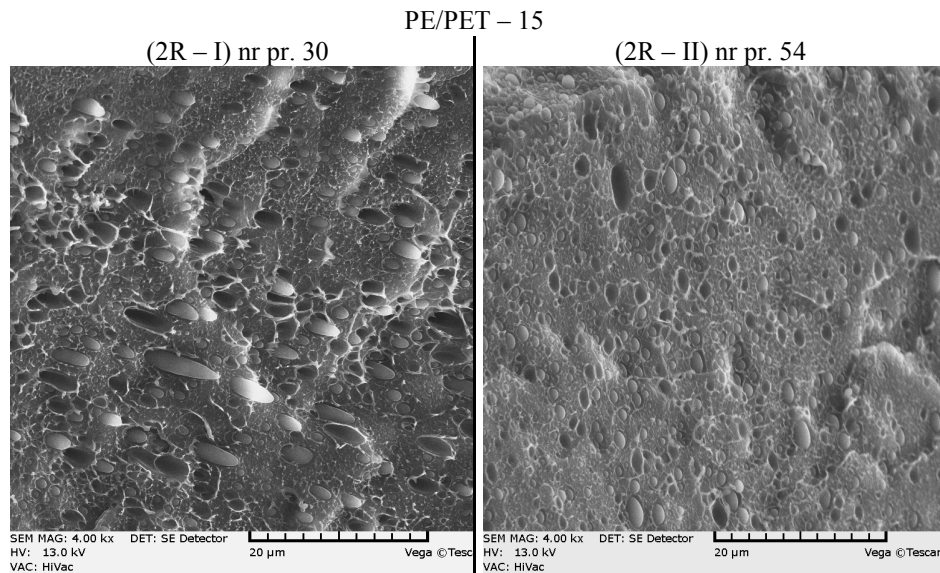
Fot. 6.8. Struktura przełamów SEM próbek

Faza ciągła PS, w której nierównomiernie rozmieszczone są cząstki PE (postać długich „smug” – ok. 6-12 μm). Mieszanina przetwarzana na K5A wskazuje na wzrost jednorodności, „smugi” PE o mniejszych rozmiarach – do ok. 6 μm.



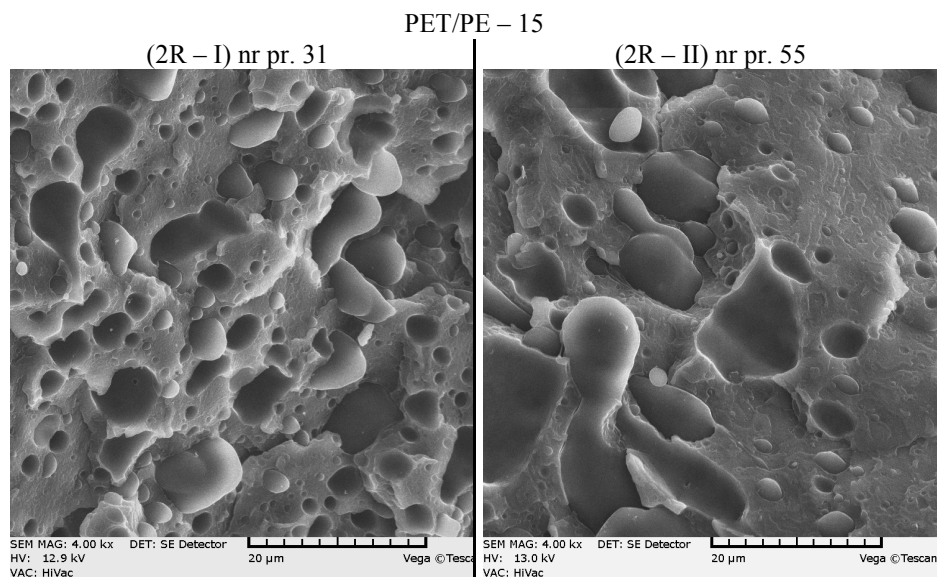
Fot. 6.9. Struktura przełomów SEM próbek

Wyraźnie widoczna dwufazowa struktura mieszaniny przetwarzanej na K2 (ziarna PET ok. 1 µm). Przetwórstwo na K5A zwiększa jednorodność mieszaniny. Pojawiają się nieliczne aglomeraty PET (rozmiar > 1 µm).



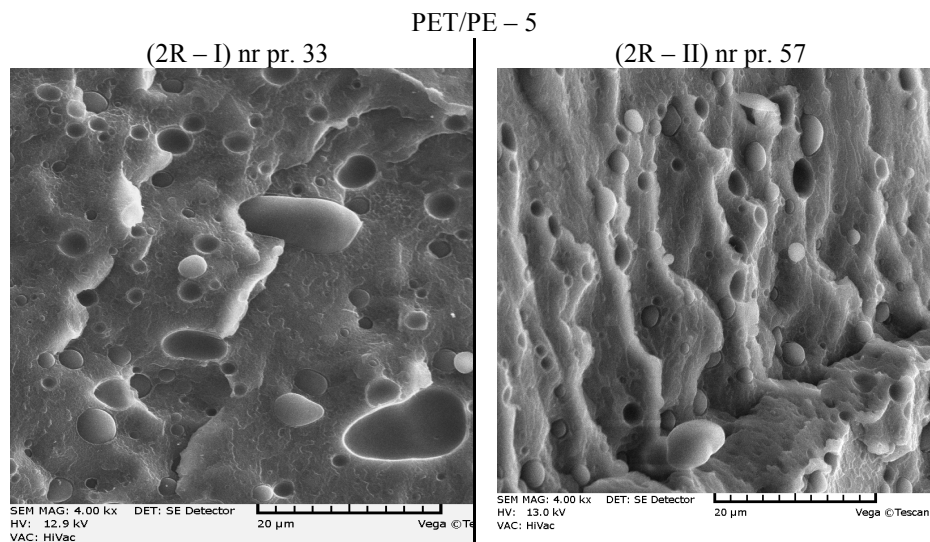
Fot. 6.10. Struktura przełomów SEM próbek

Mieszanina przetwarzana na K2 – wyraźne aglomeraty PET (ok. 2-8 µm) uformowane w wydłużone krople, powstające jako wynik przepływu. Podczas przetwórstwa na K5A wzrasta ujednorodnienie mieszaniny; widać wyraźnie mniejsze ziarna PET (ok. 1-4 µm).



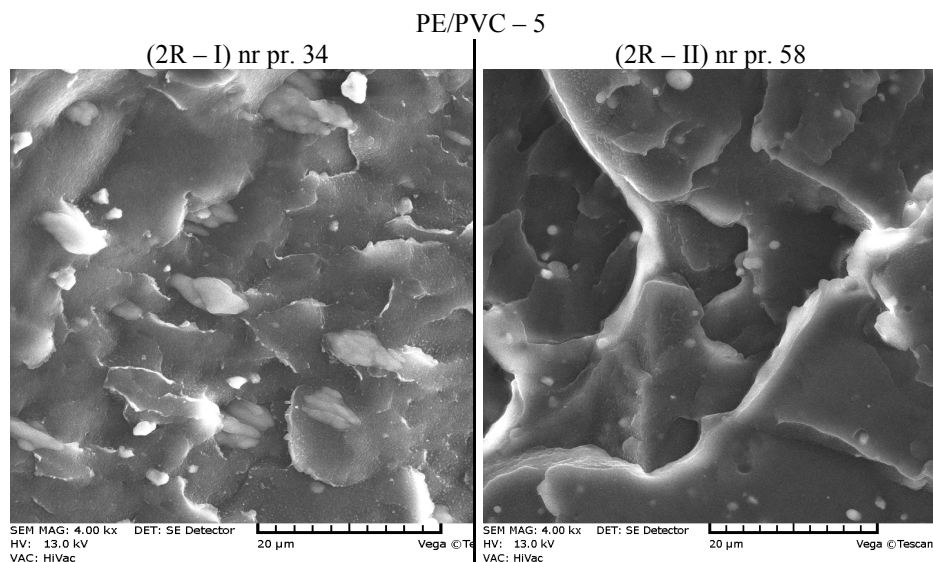
Fot. 6.11. Struktura przełamów SEM próbek

Faza ciągła PET, w której rozproszone są ziarna i aglomeraty PE (ok. 2-10 µm). Jednorodność mieszaniny wydaje się być większa dla materiału przetwarzanego na K5A, jednakże aglomeraty i/lub ziarna PE są znacznych rozmiarów (> 5 µm).



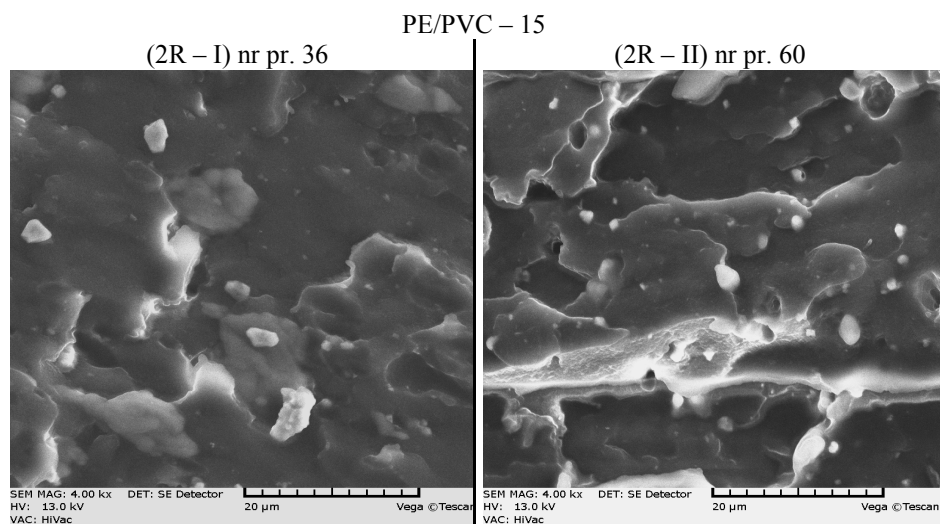
Fot. 6.12. Struktura przełamów SEM próbek

Wyraźnie widoczne nierównomierne ziarna i/lub aglomeraty PE (rozmiar ok. 2-8 µm) w osnowie PET – mieszanina przetwarzana na K2. Przetwórstwo na K5A powoduje wzrost jednorodności mieszaniny, a także zmniejszenie rozmiaru oraz ilości występujących w osnowie aglomeratów PE.



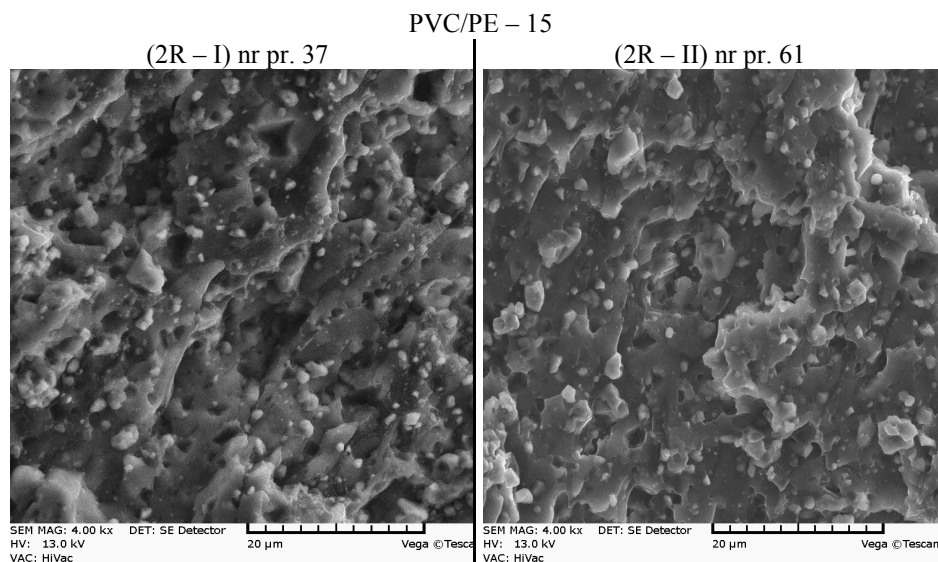
Fot. 6.13. Struktura przełamów SEM próbek

5% zawartość PVC widoczna w postaci jasnych ziaren wielkości ok. 2-6 μm . Prawdopodobnie są to aglomeraty, które w zależności od przetwórstwa przy użyciu konfiguracji o mocniejszej funkcji dyspersyjno-dystrybucyjnej ulegają rozdrobnieniu. Dla mieszaniny przetwarzanej na K5A zaobserwować można zdecydowanie mniejsze ziarna PVC tj. ok. 2 μm .



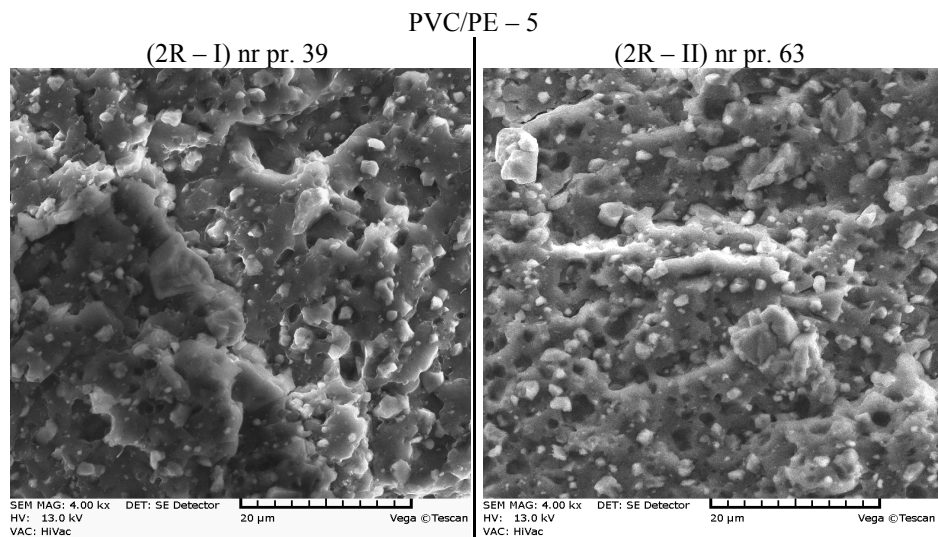
Fot. 6.14. Struktura przełamów SEM próbek

Fazę ciągłą stanowi PE, w którym rozproszone są aglomeraty PVC (średnica ok. 4-6 μm) oraz ok. 1 μm ziarna PVC. Przetwórstwo mieszaniny na K5A powoduje rozdrobnienie aglomeratów – średni rozmiar ziarna PVC wynosi ok. 1-4 μm .



Fot. 6.15. Struktura przełamów SEM próbek

Faza ciągła – PVC. Rozproszone ziarna PE o średnim rozmiarze ok. 1-4 µm. Nieliczne aglomeraty PE o średnicy ok. 6 µm. Brak znaczących zmian w przetwórstwie w funkcji konfiguracji ślimaka.



Fot. 6.16. Struktura przełamów SEM próbek

Faza ciągła – PVC. Rozproszone ziarna PE o średnim rozmiarze ok. 1-4 µm oraz aglomeraty PE o średnicy ok. 6 µm. W funkcji konfiguracji ślimaka nie odnotowano znaczących zmian w strukturze materiału podczas przetwórstwa mieszaniny.

Niższe stężenie PET w PE wskazuje na ujednoliconą strukturę mieszaniny, wyższe natomiast powoduje wydzielanie się fazy rozproszonej z osnowy polimerowej. Próbką PE/PET-5, obserwowana przy większej rozdzielczości SEM ujawnia drobne cząstki PET w osnowie PE (pr. 52). Mieszaniny PET/PE natomiast, pokazane w dalszej części są zdecydowanie mieszaninami dwufazowymi.

Na fotografiach 6.1-6.16 można zaobserwować przykłady pośrednie różnych struktur badanych mieszanin obserwowanych pod mikroskopem elektronowym.

Osiągnięcie stanu homogenizacji przebiega w najróżniejszy sposób; od bardzo łatwego w przypadku PE/PS (fot. 6.5 i 6.6, tj. pr. 22 i 46 oraz 24 i 48), gdzie homogenizacja składników jest niezależna od sposobu przetwórstwa do przypadku, w którym sposób przetwórstwa mieszanin wpływa na wielkość ziaren (np. fot. 6.1 i 6.2, tj. pr. 16 i 40 oraz 18 i 42), mieszaniny PE/PET (fot. 6.9, pr. 28 i 52) czy mieszaniny PE/PVC (fot. 6.13 i 6.14, tj. pr. 34 i 58 oraz 36 i 60). Interesujące jest zachowanie się mieszanin, w których OP stanowi PS a FR jest PE (fot. 6.7 i 6.8, tj. pr. 25 i 49 oraz 27 i 51). W przypadku mieszaniny PS z 15% mas. PE, przetwarzanej na K2 (pr. 25) pojawia się wyraźnie widoczna struktura warstwowa badanej mieszaniny, która zanika po przetwórstwie na K5A. Podobnie zachowuje się mieszanina PS z 5% mas. PE (pr. 27), przetwarzana na K2, w której naprzemiennie rozmieszczone są cząstki PE w postaci poziomych smug, o szerokości 6-12 μm . W przypadku tej samej kompozycji przetwarzanej na K5A (pr. 51), fibrylarna struktura pozostaje podobna, jednakże szerokość smug jest mniejsza, ok. 6 μm .

Zdecydowanie dwufazowa struktura, wraz z wyraźnym rozdziałem FR od OP reprezentowana jest przez kompozycje PE/PET i PET/PE (fot. 6.9-6.12, tj. pr. 28 i 52, 30 i 54, 31 i 55, 33 i 57). Wskazuje to na brak mieszalności obu tworzyw i świadczy o wysokim napięciu powierzchniowym. Podobne zjawisko zauważyć można w przypadku mieszanin PE/PVC (fot. 6.13-6.16).

Obserwacje struktur fazowych badanych za pomocą metody SEM wskazuje na fakt częściowej lub całkowitej mieszalności składników niektórych kompozycji najczęściej takich, w których FR występuje w mniejszym stężeniu w OP, dla przykładu: przypadek PE w osnowie PP (fot. 6.4) czy PS w osnowie PE (fot. 6.6). Przy wyższych stężeniach FR w OP druga faza staje się bardziej widoczna, pomimo stosowania układów uplastyczniających o bardziej aktywnej funkcji dyspersyjno-dystrybucyjnej.

6.2. Wyniki badań mechanicznych

Badania mechaniczne są najczęściej stosowanymi badaniami technicznymi, kwalifikującymi dany materiał do dalszych zastosowań. Zastosowanie poniższych metod do oceny przygotowanych mieszanek da odpowiedź na wcześniej postawione pytania, jak najważniejsze parametry użytkowe zmieniają się

w zależności od sposobu przetwórstwa, składu mieszanin a także jak przetwórstwo różnymi sposobami zmienia właściwości mechaniczne tworzyw pierwotnych.

Wytrzymałość na rozciąganie

Rys. 6.7 przedstawia przykładowo przebieg i rejestrację pomiarów wytrzymałości na rozciąganie próbki mieszaniny polimerowej, jej wydłużenia względnego oraz modułu sprężystości.

W tabeli 6.2 i graficznie na rysunkach 6.8-6.16. zaprezentowano wyniki badań właściwości mechanicznych badanych mieszanin przetwarzanych w wylączarce W-19 oraz W2W typ BTSK-20 z udziałem konfiguracji ślimaków K2 i K5A, tj. wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia względnego przy rozciąganiu i modułu sprężystości wzdłużnej. Tabela 6.2 zawiera porównanie wyników badań mechanicznych próbek tworzyw wyjściowych, otrzymanych podczas regranulowania z użyciem ślimaków K2 i K5A w porównaniu do wyników badań mechanicznych tworzyw pierwotnych. Próbki oznaczane od P-1 do P-5 dotyczą wyników badań mechanicznych próbek tworzyw pierwotnych, przetwarzanych w wylączarce jednoślismakowej W-19.

Dla celów porównawczych zamieszczono także wyniki badań właściwości mechanicznych mieszanin polimerowych przetwarzanych w wylączarce jednoślismakowej W-19 (rysunki 6.8-6.10.). Wyniki te zamieszczono dla celów porównania wartości parametrów mechanicznych próbek otrzymywanych na dwu różnych typach maszyn przetwórczych. Takie polimery jak PE, PP i PVC po przetwórstwie, podczas którego występują wysokie siły ścinająco-mieszające wykazują niewielki spadek modułu sprężystości a podwyższenie wydłużenia względnego przy rozciąganiu, co oznacza „zmiękczenie” wywołane depolimeryzacją tworzywa. Przetwarzanie w maszynie jednoślismakowej W-19, o innych funkcjach ścinająco-mieszających (tabela 6.2, pr. P-1 do P-5) działa bardziej zachowawczo i wartości właściwości wytrzymałościowych są w przybliżeniu równe jak dla tworzyw pierwotnych.

Porównanie wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości wzdłużnej próbek otrzymywanych z kompozytów na W-19, K2 i K5A (rys. 6.8, 6.11, 6.14 oraz 6.10, 6.13, 6.16) wskazuje na względną niezależność tych parametrów od metody otrzymywania regranulatu. Natomiast w przypadku wydłużenia względnego przy rozciąganiu należy zwracać uwagę na wzrost wartości wytrzymałości dla mieszanin PE/PP i PE/PET, otrzymywanych za pomocą konfiguracji K2 i K5A (rys. 6.13, 6.16), gdzie osnową polimerową jest PE.

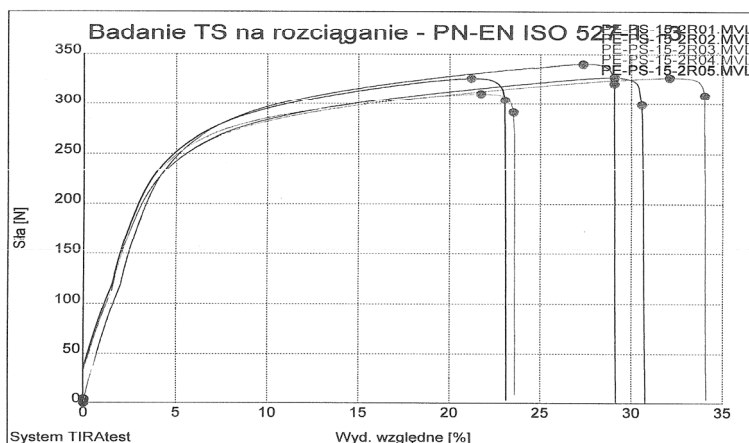
Zastosowanie ślimaków K5A do granulowania kompozycji, w stosunku do ślimaków K2, powoduje nieznaczne zmniejszenie wartości właściwości wytrzymałościowych oprócz wartości wydłużenia względnego przy rozciąganiu dla opisywanych wyżej mieszanin.

Operator: J.Dzwonkowski
Materiał: Kompozyt PE/PS-5-2R
Zleceniodawca: PBZ B.Królikowski

Data: 29.04.2008
Czas: 09:45

Parametry badania

Badanie: Badanie TS na rozciąganie - PN-EN ISO 527-1, -3
Typ maszyny: TIRAtest 27025
Głowica siły: 3 kN
Wymiary próbki: a = 10.00 mm; b = 2.00 mm
Prędkości badania: V0 = 1.0 mm/min; V1 = 1.0 mm/min; V2 = 50.0 mm/min



Wyniki badania

	Data	FM N	RM MPa	FB N	RB MPa	AM %	AB %	Et MPa
1	29.04.08	340.13	17.01	320.53	16.03	27.36	29.06	400.04
2	29.04.08	327.13	16.36	298.65	14.93	29.07	30.57	373.79
3	29.04.08	310.13	15.51	291.25	14.56	21.71	23.50	384.42
4	29.04.08	326.53	16.33	308.46	15.42	32.08	34.00	373.38
5	29.04.08	329.66	16.28	303.59	15.18	21.19	23.05	384.42

Statystyka n = 5

	FM N	RM MPa	FB N	RB MPa	AM %	AB %	Et MPa
Wartość średnia	325.92	16.30	304.49	15.22	26.28	28.04	383.21
Odchylenie stand.	10.65	0.53	10.99	0.55	4.73	4.70	10.86
Współczynnik warian.	3.27	3.27	3.61	3.61	17.98	16.77	2.83

System TIRAtest

Rys. 6.7. Przykładowy przebieg i rejestracja pomiarów wytrzymałości na rozciąganie próbki mieszaniny polimerowej PE/PS-5 przetwarzanej z udziałem konfiguracji segmentów ślimaków K2 (próbka nr 22 wg tabeli 5.1)

Porównanie wartości właściwości wytrzymałościowych próbek polimerów pierwotnych przetwarzanych na wylączarce BTKS-20 z zastosowaniem dwu różnych ślimaków K2 i K5A (tabela 6.2), w przypadku mieszanin, w których PE jest osnową polimerową, wskazuje na wyraźny wzrost wartości wydłużenia względnego oraz obniżenie się wartości modułu sprężystości wzdłużnej, co oznacza zmiękczenie struktury mieszanin. W przypadku gdy PE jest fazą rozproszoną w strukturze mieszanin, wartości wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości wzrastają, co oznacza zwiększenie sztywności struktury.

Z przedstawionych diagramów wynika, że niektóre mieszaniny odznaczają się interesującymi właściwościami parametrów mechanicznych, powodującymi,

że mogą mieć one charakter użytkowy jak np.: PE/PP-5, PE/PP-10, PE/PP-15 i PE/PET-5, PE/PET-10, PE/PET-15 otrzymywane na K2 (np. do wytwarzania folii metodą rozdmuchiwania rękawa) lub PS/PE-15, PS/PE-10, PS/PE-5 otrzymywane na K5A (do wtryskiwania elementów użytkowych).

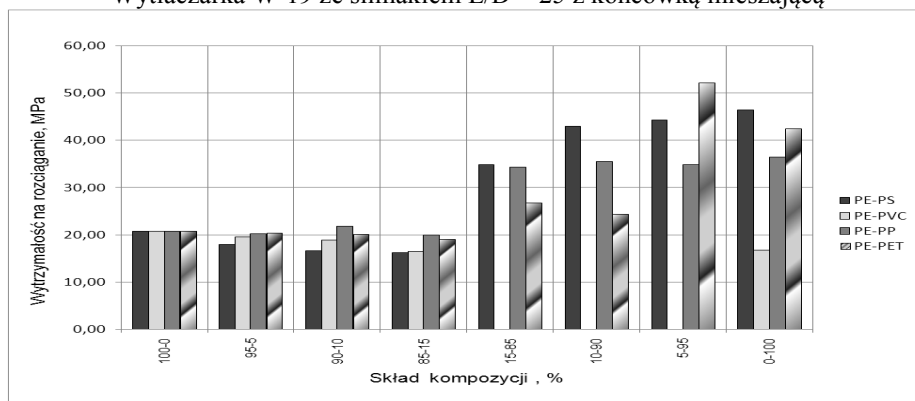
Tabela 6.2. Porównanie wyników badań właściwości mechanicznych polimerów pierwotnych, przetwarzanych w wylączarce W2W (BTSK-20) z użyciem ślimaków K2 i K5A oraz w jednoślindakowej W-19

Lp	Próbka	Wytrzymałość na rozciąganie, σ_R , MPa	Wydłużenie względne przy rozciąganiu ε_R , %	Moduł sprężystości wzdłużnej, E, MPa,	Udarność z karbem wg Charpy, a_K , kJ/m ²
1.	PE 0R	18,93	47,71	283	—*
2.	PP 0R	40,31	10,59	1531	4,01
3.	PS 0R	54,25	3,87	2046	1,18
4.	PET 0R	55,41	5,84	1599	3,88
5.	PVC 0R	15,50	93,37	130	—*
P-1	PE	20,77	49,72	259	—*
P-2	PP	36,51	8,85	1342	3,60
P-3	PS	46,48	2,97	2120	1,69
P-4	PET	42,51	2,54	1977	1,97
P-5	PVC	16,7	83,78	110	—*
6.	PE 2R-I	18,11	63,58	273	—*
7.	PP 2R-I	38,66	11,54	1355	4,33
8.	PS 2R-I	58,11	4,28	2028	1,28
9.	PET 2R-I	59,78	5,83	1725	3,20
10.	PVC 2R-I	15,40	85,78	137	—*
11.	PE 2R-II	16,27	56,53	201	—*
12.	PP 2R-II	36,12	10,37	1306	3,48
13.	PS 2R-II	49,31	2,81	2245	1,09
14.	PET 2R-II	58,86	4,82	1767	2,08
15.	PVC 2R-II	16,27	99,93	103	—*

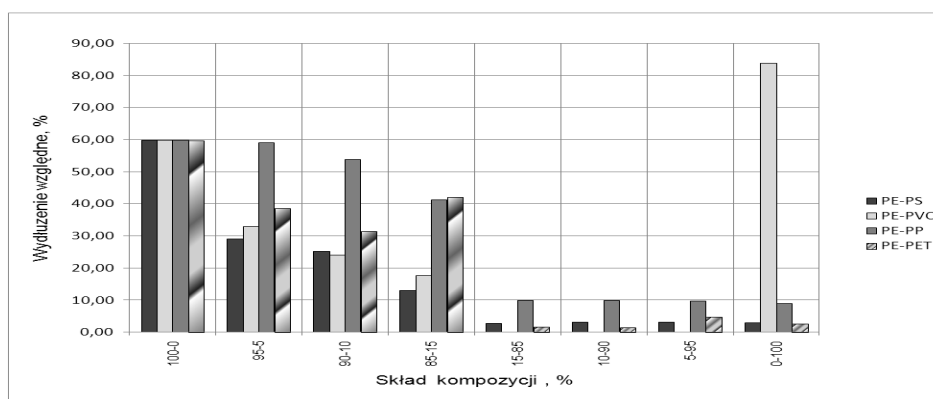
* po uderzeniu młota próbka nie pęka, następuje sprężyste odbicie

Numeracja próbek zgodna z numeracją podaną w tabeli 5.1.

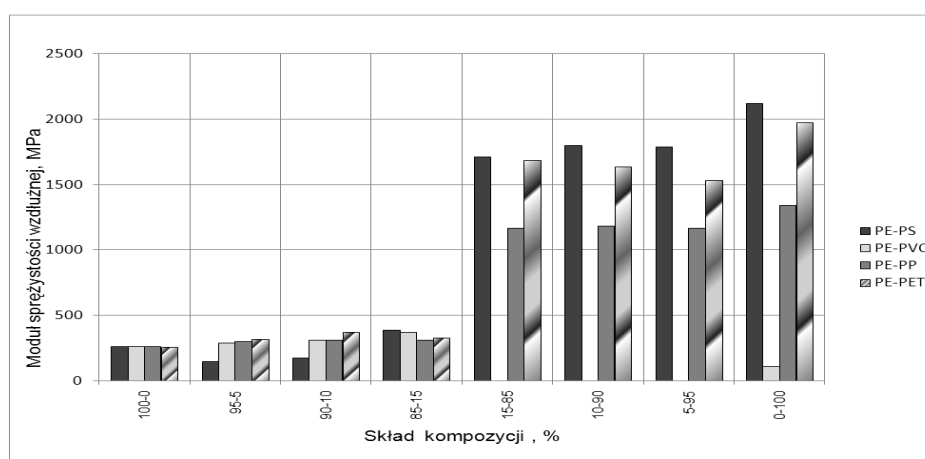
Wyłaczarka W-19 ze ślimakiem L/D = 25 z końcówką mieszającą



Rys. 6.8. Wytrzymałość na rozciąganie w funkcji składu mieszaniny

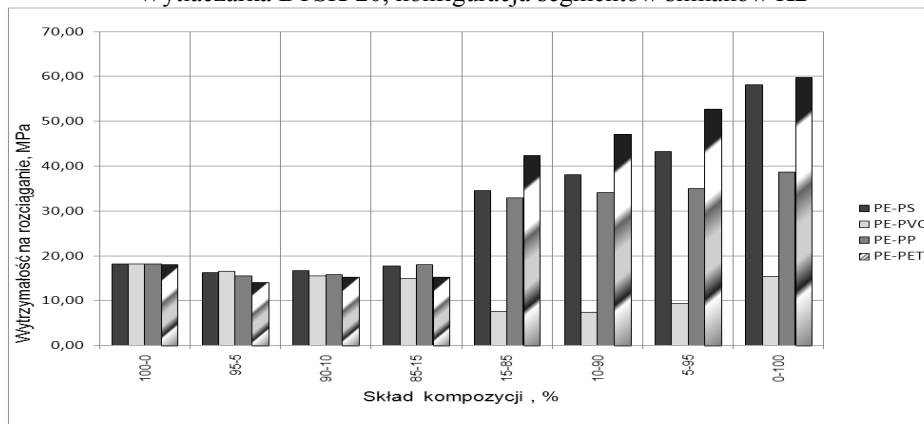


Rys. 6.9. Wydłużenie względne w funkcji składu mieszaniny

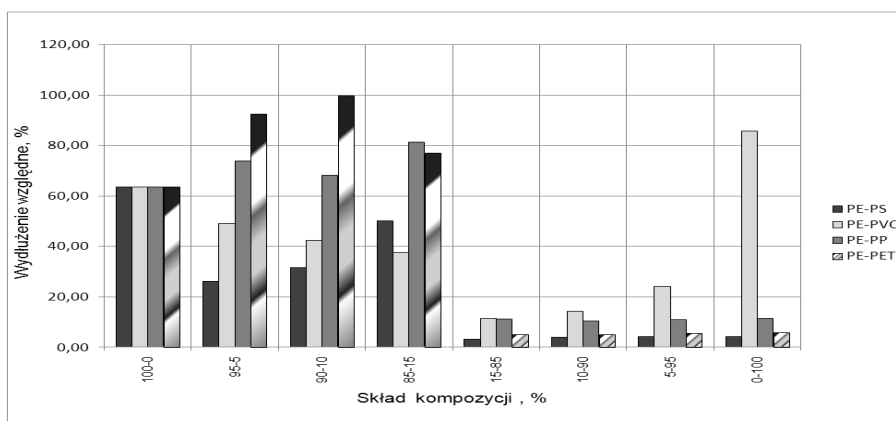


Rys. 6.10. Moduł sprężystości wzdłużnej w funkcji składu mieszaniny

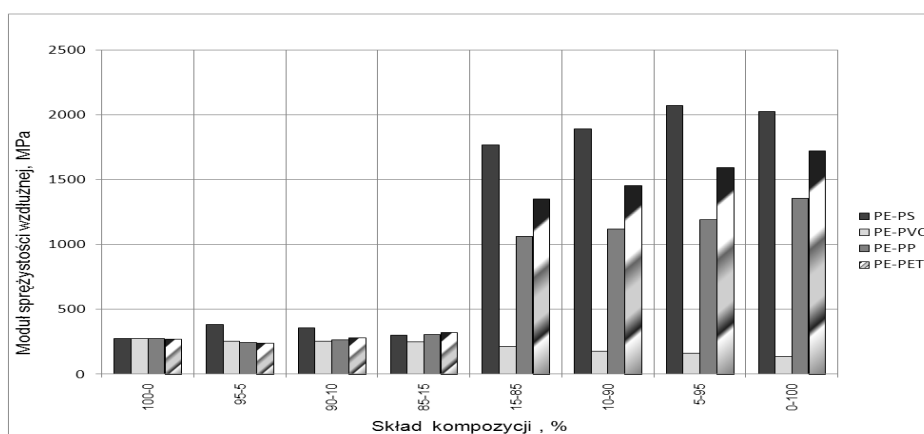
Wytłaczarka BTSK-20, konfiguracja segmentów ślimaków K2



Rys. 6.11. Wytrzymałość na rozciąganie w funkcji składu mieszaniny

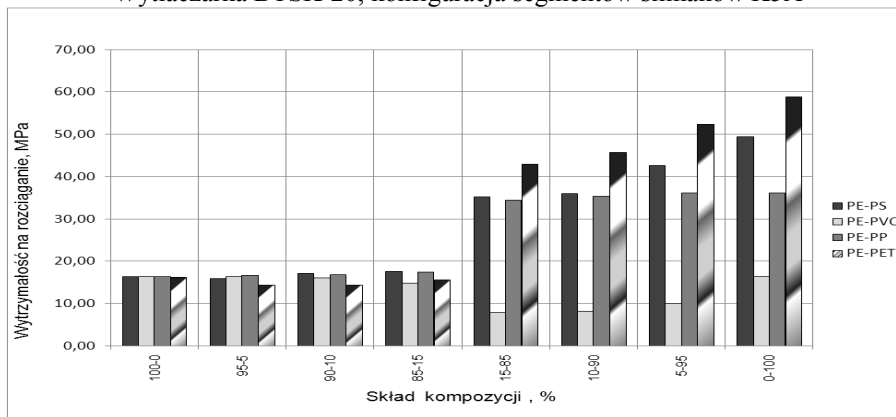


Rys. 6.12. Wydłużenie względne w funkcji składu mieszaniny

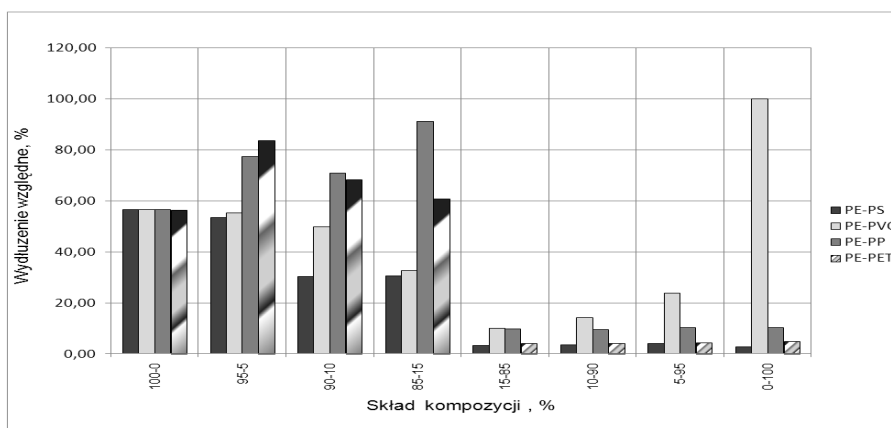


Rys. 6.13. Moduł sprężystości wzdłużnej w funkcji składu mieszaniny

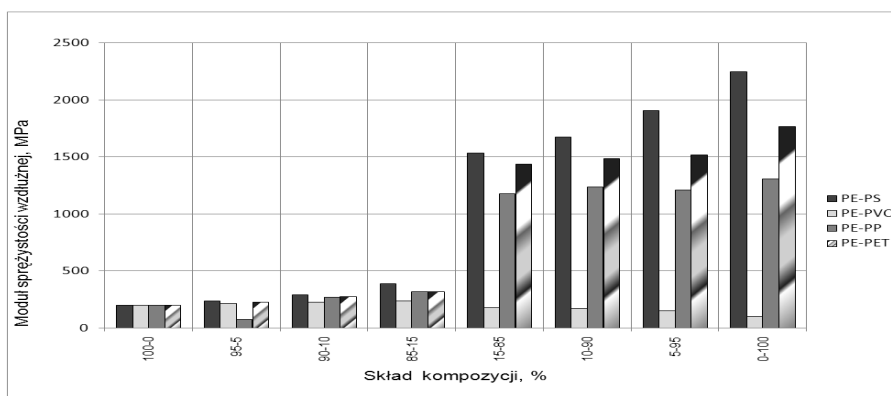
Wyłaczarka BTSK-20, konfiguracja segmentów ślimaków K5A



Rys. 6.14. Wytrzymałość na rozciąganie w funkcji składu mieszaniny



Rys. 6.15. Wydłużenie względne w funkcji składu mieszaniny



Rys. 6.16. Moduł sprężystości wzdłużnej w funkcji składu mieszaniny

Udarność z karbem

Wyniki badań udarności z karbem wskazują na niewielki wpływ sposobu przetwarzania na wartości tego parametru. Widać to wyraźnie w tabeli 6.2 Obecność PE czy zmiękzonego PVC jako osnowy w mieszaninach jednakże powoduje, że próbki stają się ciągliwe, co wskazuje na zmiękczenie ich struktury. Na rysunkach dotyczących badań mechanicznych mieszanin zrezygnowano z przedstawiania w formie graficznej wartości tego parametru ze względu na fakt, że niektóre z próbek wykazują ciągliwość i nie ulegają pękaniu. W takim przypadku porównywanie wartości tego parametru byłoby bezprzedmiotowe.

6.3. Wyniki badań termicznych

Podczas realizacji badań termicznych, za pomocą zastosowanych metod badawczych, tj.: DSC, TGA, HDT czy OIT starano się uzyskać jak najwięcej informacji na temat zmian zachodzących w strukturze badanych materiałów.

Badania DSC

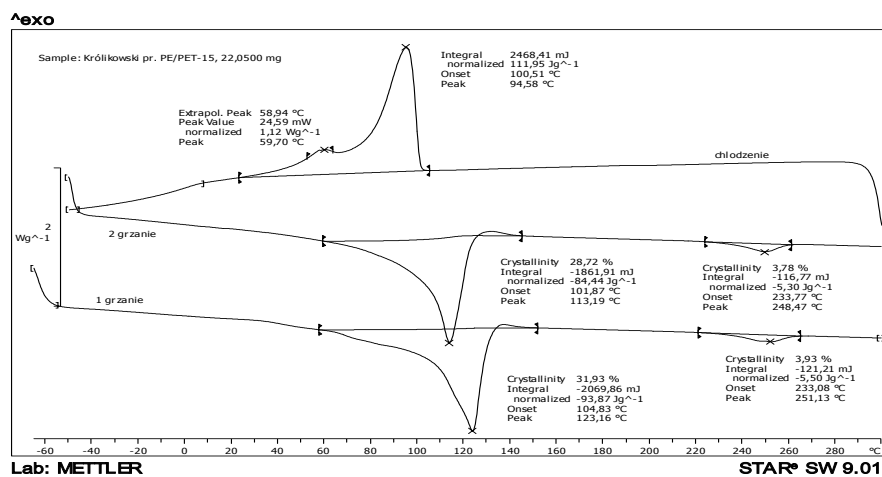
Na rys. 6.17 przedstawiono przykładowo przebieg i rejestrację krzywych DSC dla cyklu trzech przebiegów termicznych badanej mieszaniny polimerowej PE/PET-15. Wyraźnie widać dwufazowość struktury wskazującą temperaturę topnienia dwu tworzyw, tj. PE i PET a w szczególności stopień krystaliczności próbek.

Wyniki badań termicznych DSC, które można byłoby również rozważać jako badania struktury, zestawiono w tabeli 6.3 oraz przedstawiono graficznie na rysunkach 6.18-6.25. Na rysunkach tych zestawiono wyniki badań wpływu wzajemnej obecności FR na stopień krystaliczności OP dla regranulatów mieszanin otrzymanych przy użyciu konfiguracji K2 i K5A. Tabela 6.3 zawiera porównanie wyników badań termicznych próbek tworzyw przetwarzanych, otrzymanych podczas regranulowania z użyciem konfiguracji segmentów ślimaków K2 i K5A w porównaniu do wyników badań DSC tworzyw pierwotnych, badanych podczas procedury wyznaczania wartości parametrów, tj. temperatury topnienia i stopnia krystaliczności za pomocą 3 przebiegów termicznych w cyklu (nagrzewanie – chłodzenie – nagrzewanie). Zauważa się niewielkie, nieistotne zmiany wartości T_m i S_K dla tych tworzyw przy zmiennej konfiguracji układu uplastyczniającego. Wyjątek stanowi tworzywo PET, którego wartość S_K podczas przetwarzania znacznie obniża się w stosunku do wartości dla PET pierwotnego (patrz: tab. 6.3).

W przypadku mieszanin do rozważań wzięto jedynie wpływ obecności FR na stopień krystaliczności OP. Jest on niewielki, zarówno dla mieszanin tworzyw krystaliczno-amorficznych (jak np. PE/PS), jak i krystaliczno-krystalicznych (np. PE/PP, PE/PET – rysunki 6.18-6.21 i 6.22-6.25).

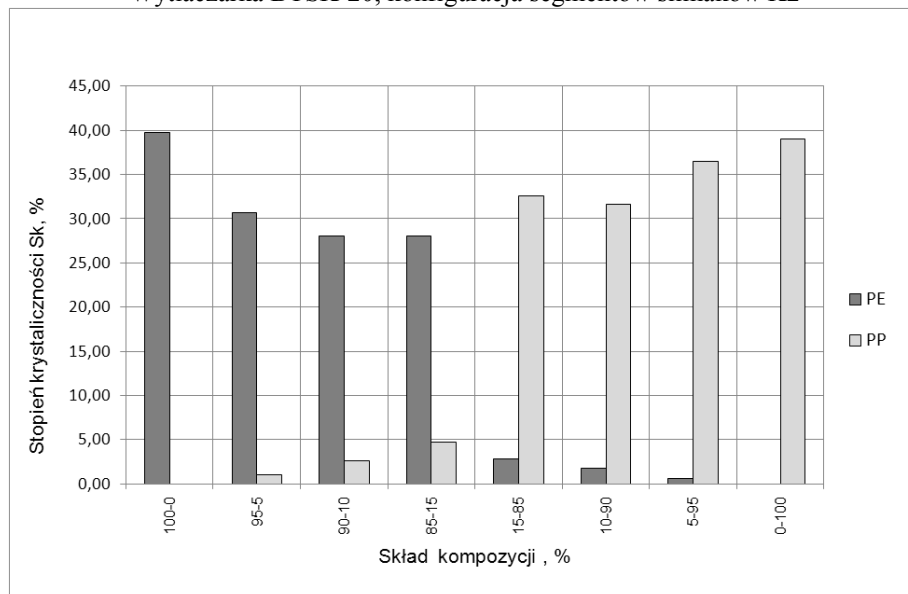
Osnowa zarówno w mieszaninach tworzyw krystaliczno-amorficznych, jak i krystaliczno-krystalicznych zachowuje swój stopień krystaliczności na prawie

niezmienionym poziomie. Wpływa natomiast na stopień krystaliczności fazy rozproszonej, powodując jej znaczne obniżenie zakłócając strukturę wewnętrzną polimeru.



Rys. 6.17. Przykładowy przebieg krzywych DSC dla badanej mieszaniny polimerowej PE/PET-15 przetwarzanej za pomocą konfiguracji segmentów ślimaków K5A (próbka nr 54 wg tabeli 5.1)

Wytłaczarka BTSK-20, konfiguracja segmentów ślimaków K2



Rys. 6.18. Wpływ obecności fazy rozproszonej na stopień krystaliczności osnowy polimerowej na podstawie badań DSC

Tabela 6.3. Porównanie wyników badań termicznych (DSC) polimerów pierwotnych w wyciągarku W2W (BTSK-20) z użyciem ślimaków K2 i K5A

Nr próbki	Materiał	DSC							
		I bieg			II bieg – chłodzenie		III bieg		
		$T_g, ^\circ\text{C}$	$S_K, \%$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$S_K, \%$	$T_m, ^\circ\text{C}$
1.	PE (0R)		37,80	119,1	58,5	89,8		37,95	117,7
2.	PP (0R)		39,24	167,9		105,0		39,15	164,5
3.	PS (0R)	97,9					92,6		
4.	PET (0R)	79,3	43,36	241,6		162,7		25,41	246,9
5.	PVC (0R)	-7,9					3,7		
DSC K2									
6.	PE (2R-I)		39,78	115,4	61,5	95,1		38,91	112,1
7.	PP (2R-I)		39,06	169,6		110,3		41,02	163,6
8.	PS (2R-I)	97,0					92,8		
9.	PET (2R-I)	74,4	24,94	254,2		190,3	84,1	23,88	248,6
10.	PVC (2R-I)	-10,6					0,5		
DSC K5A									
11.	PE (2R-II)		39,58	120,3	60,3	95,0		39,71	112,3
12.	PP (2R-II)		40,45	168,4		108,4		43,37	163,4
13.	PS (2R-II)	96,9					91,3		
14.	PET (2R-II)	73,6	25,53	253,7		185,1		24,63	247,7
15.	PVC (2R-II)	–	–	–	–	–	–	–	–

Dodatkowe oznaczenia w tabeli:

T_g – temperatura przejścia szklanego,

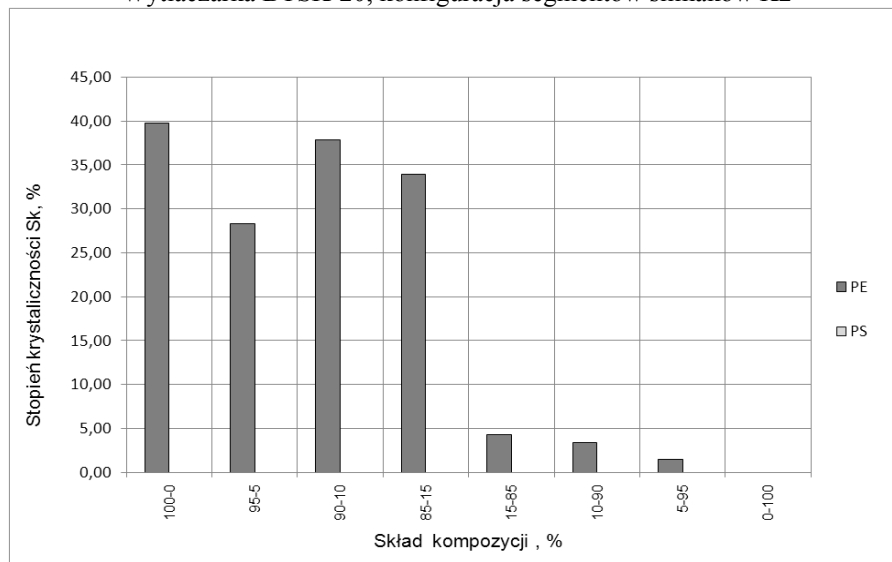
T_m – temperatura topnienia fazy krystalicznej polimeru,

S_K – stopień krystaliczności,

T_1, T_2 – temperatura krzepnięcia różnych frakcji polimeru podczas cyklu chłodzenia.

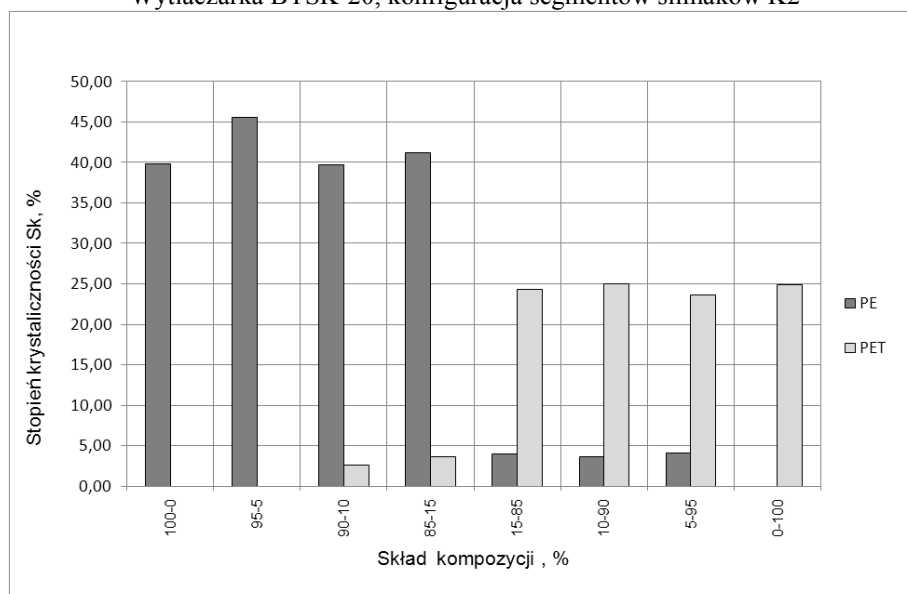
Numeracja próbek zgodna z numeracją podaną w tabeli 5.1.

Wytłaczarka BTSK-20, konfiguracja segmentów ślimaków K2



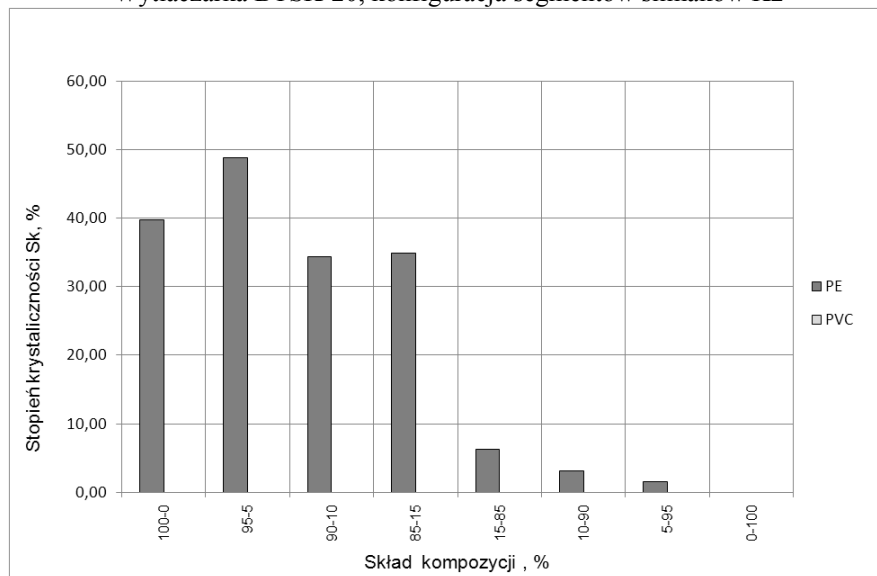
Rys. 6.19. Wpływ obecności fazy rozproszonej na stopień krystaliczności osnowy polimerowej na podstawie badań DSC

Wytłaczarka BTSK-20, konfiguracja segmentów ślimaków K2



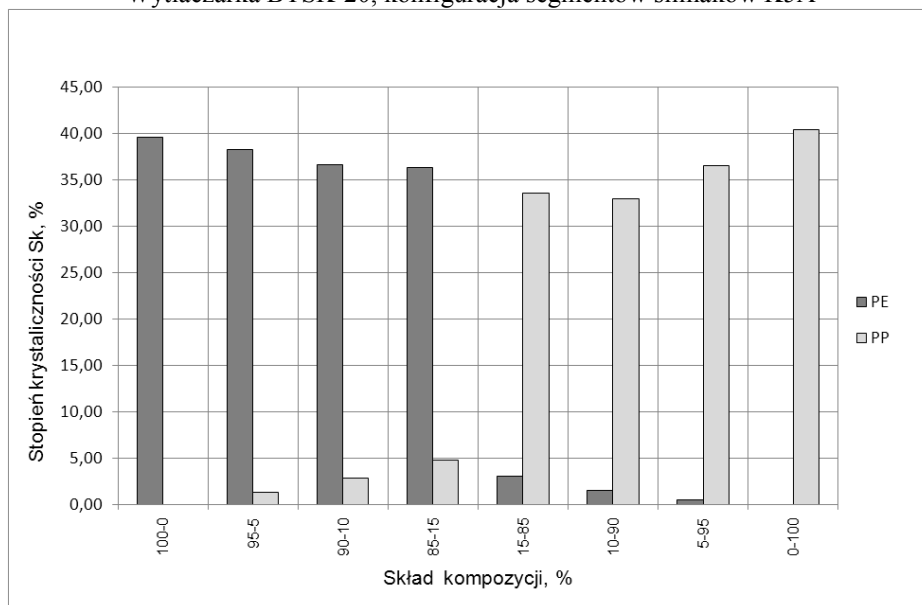
Rys. 6.20. Wpływ obecności fazy rozproszonej na stopień krystaliczności osnowy polimerowej na podstawie badań DSC

Wytłaczarka BTSK-20, konfiguracja segmentów ślimaków K2



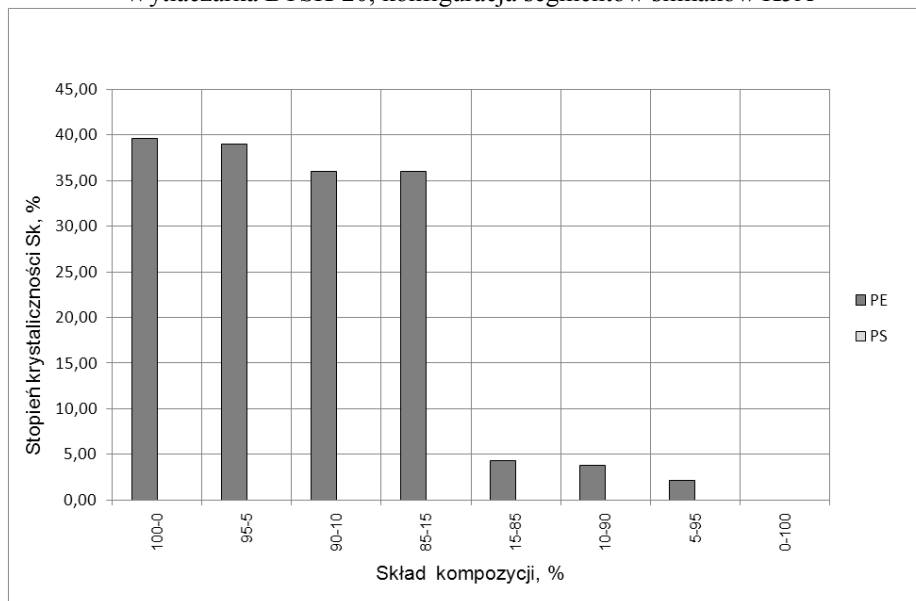
Rys. 6.21. Wpływ obecności fazy rozproszonej na stopień krystaliczności osnowy polimerowej na podstawie badań DSC

Wytłaczarka BTSK-20, konfiguracja segmentów ślimaków K5A



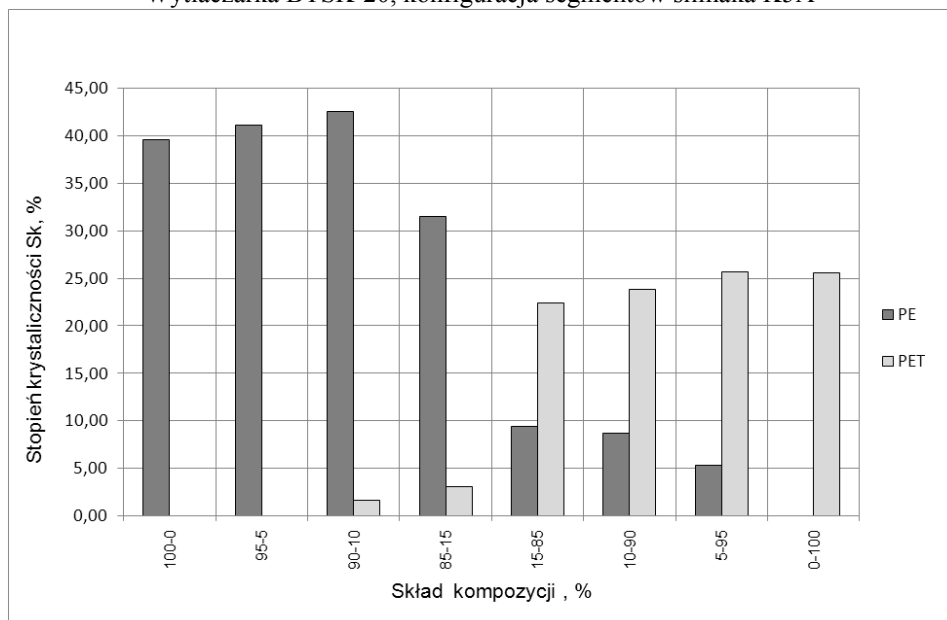
Rys. 6.22. Wpływ obecności fazy rozproszonej na stopień krystaliczności osnowy polimerowej na podstawie badań DSC

Wytłaczarka BTSK-20, konfiguracja segmentów ślimaków K5A

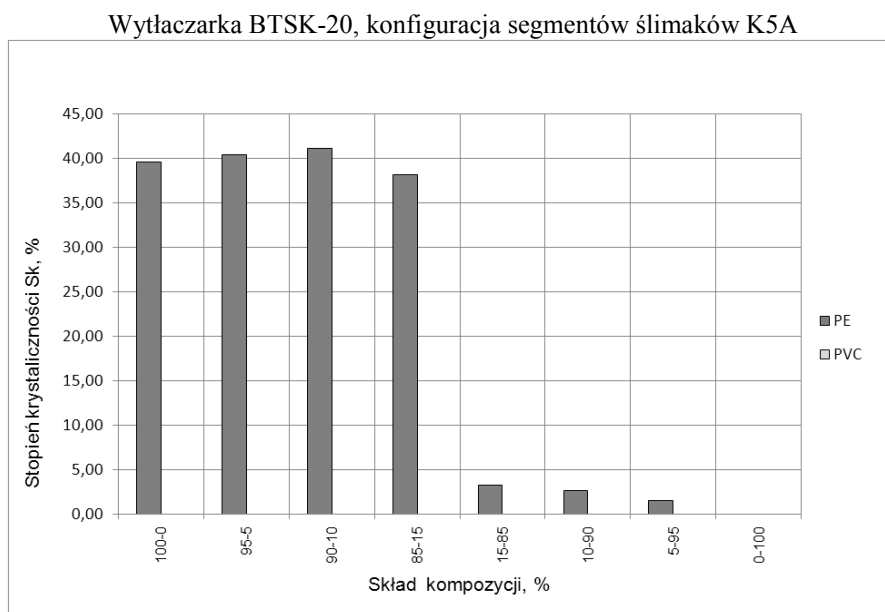


Rys. 6.23. Wpływ obecności fazy rozproszonej na stopień krystaliczności osnowy polimerowej na podstawie badań DSC

Wytłaczarka BTSK-20, konfiguracja segmentów ślimaka K5A



Rys. 6.24. Wpływ obecności fazy rozproszonej na stopień krystaliczności osnowy polimerowej na podstawie badań DSC



Rys. 6.25. Wpływ obecności fazy rozproszonej na stopień krystaliczności osnowy polimerowej na podstawie badań DSC

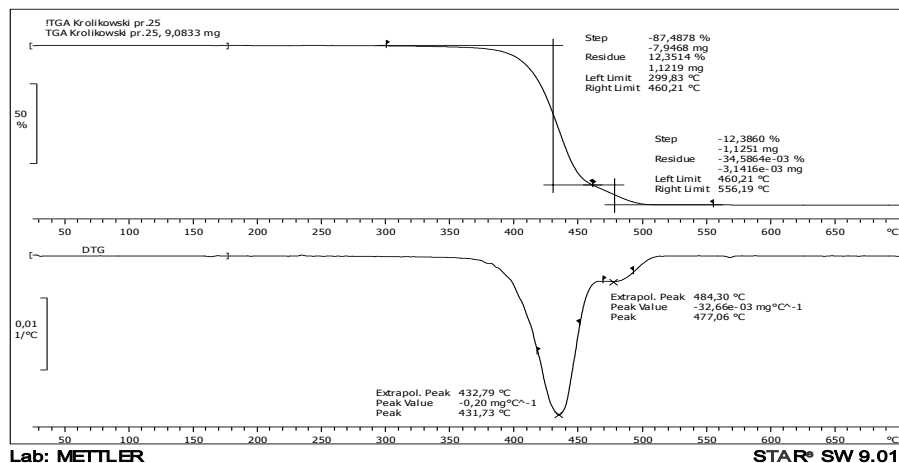
Badania termograwimetryczne TGA

Na rysunku 6.26 przedstawiono przykładowo przebieg krzywych TGA dla badanej mieszaniny polimerowej PS/PE-15 przetwarzanej za pomocą konfiguracji segmentów ślimaków K2. Wyraźnie widoczna jest dwufazowość struktury mieszaniny, a więc osobne piki dla PS (niższa średnia temperatura rozkładu) i PE (wyższa średnia temperatura rozkładu).

Wyniki badań TGA zestawiono w tabeli 6.4 i na rysunkach 6.27-6.42. Na rysunkach tych zgromadzono wyniki badań wpływu wzajemnej obecności FR na temperaturę początkową T_p i średnią T_{SR} rozkładu OP dla regranulatów mieszanin otrzymanych przy użyciu konfiguracji K2 i K5A.

Tabela 6.4. zawiera porównanie wyników badań termicznych próbek tworzyw przetwarzanych podczas regranulowania z użyciem ślimaków K2 i K5A w porównaniu do wyników badań TGA tworzyw pierwotnych, z uwzględnieniem temperatury końca rozkładu tworzyw T_K .

Zauważa się wyraźny spadek wartości początku temperatury rozkładu dla wszystkich tworzyw w zależności od zwiększającej się funkcji mieszejącej ślimaków, tj. K2 i K5A. Świadczyć to może o częściowej degradacji tworzyw. Zauważa się także prawie niezmiennie wartości średniej temperatury rozkładu T_{SR} określonej dla tychże tworzyw w tych samych warunkach. Z tej samej tabeli wynika również fakt podwyższania się temperatury końcowej rozkładu tworzyw T_K .



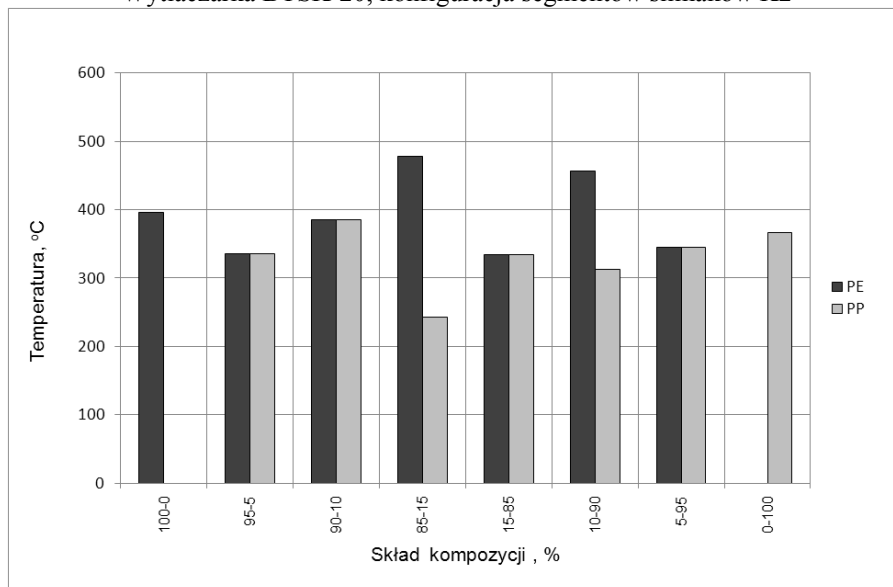
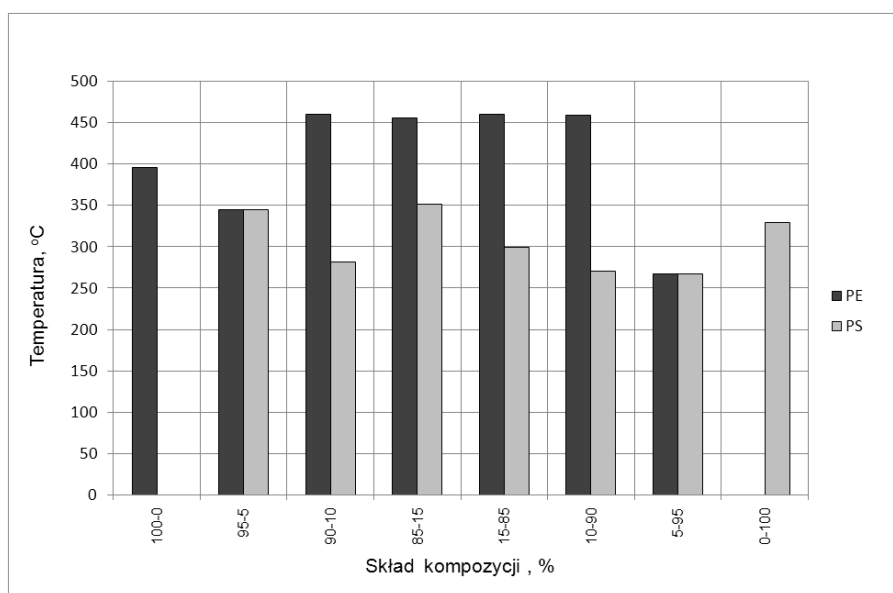
Rys. 6.26. Przykładowy przebieg krzywych TGA dla badanej mieszaniny polimerowej PS/PE-15 przetwarzanej za pomocą ślimaków K2 (próbka nr 25 wg tabeli 5.1)

Tabela 6.4. Porównanie wyników badań termograwimetrycznych (TGA) polimerów pierwotnych, przetwarzanych na wylączarce W2W (BTSK-20) z użyciem ślimaków K2 i K5A

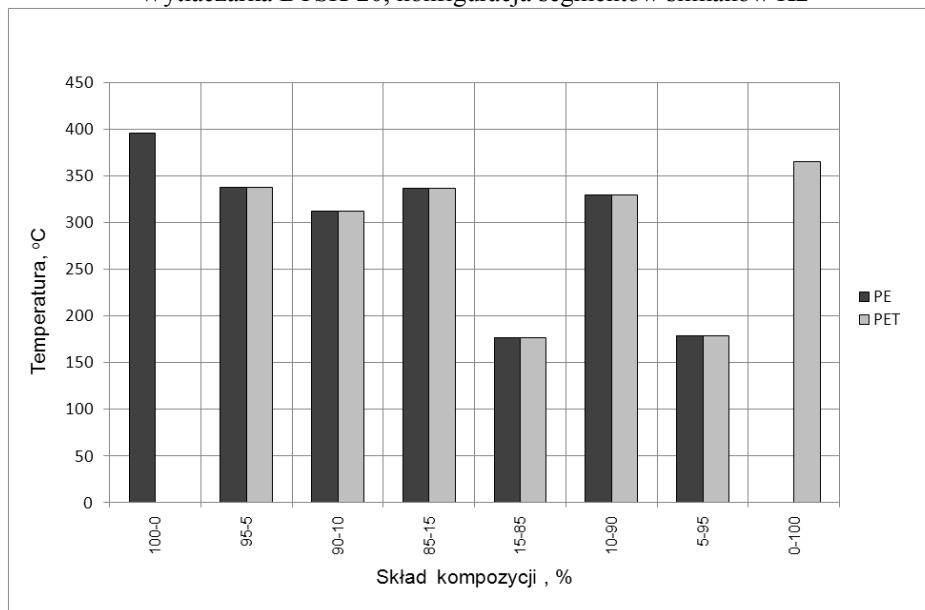
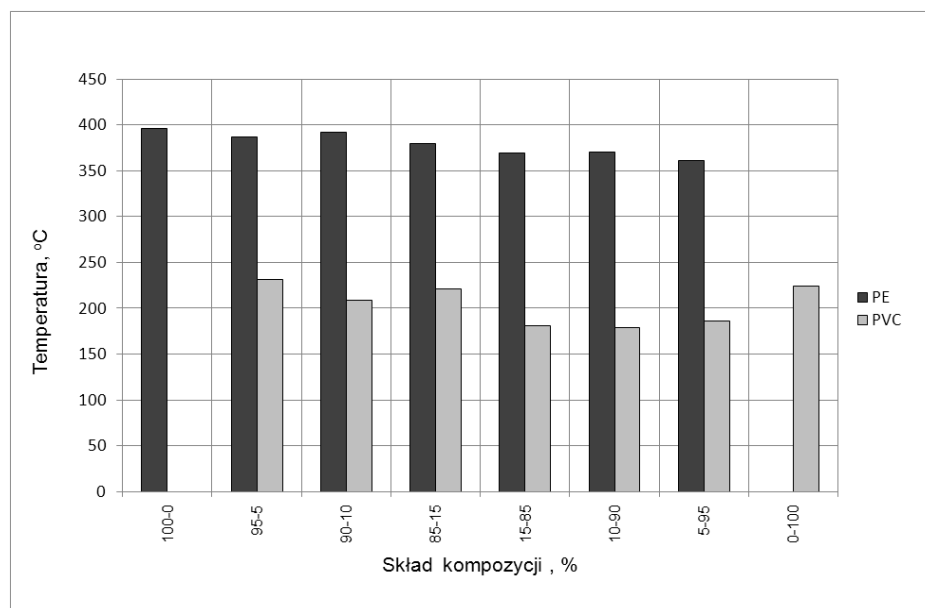
Nr próbki	Materiał	TGA		
		T _P , °C	T _K , °C	T _{SR} , °C
1.	PE (0R)	410	521	481
2.	PP (0R)	387	504	468
3.	PS (0R)	346	463	427
4.	PET (0R)	377	524	450
5.	PVC (0R)	223	360	317
		415	581	480
TGA K2				
6.	PE (2R-I)	396	541	488
7.	PP (2R-I)	367	534	476
8.	PS (2R-I)	329	483	428
9.	PET (2R-I)	366	530	455
10.	PVC (2R-I)	224	363	314
		390	562	479
TGA K5A				
11.	PE (2R-II)	331	654	478
12.	PP (2R-II)	315	651	467
13.	PS (2R-II)	293	656	426
14.	PET (2R-II)	331	684	456
15.	PVC (2R-II)	209	698	310

Numeracja próbek zgodna z numeracją podaną w tabeli 5.1.

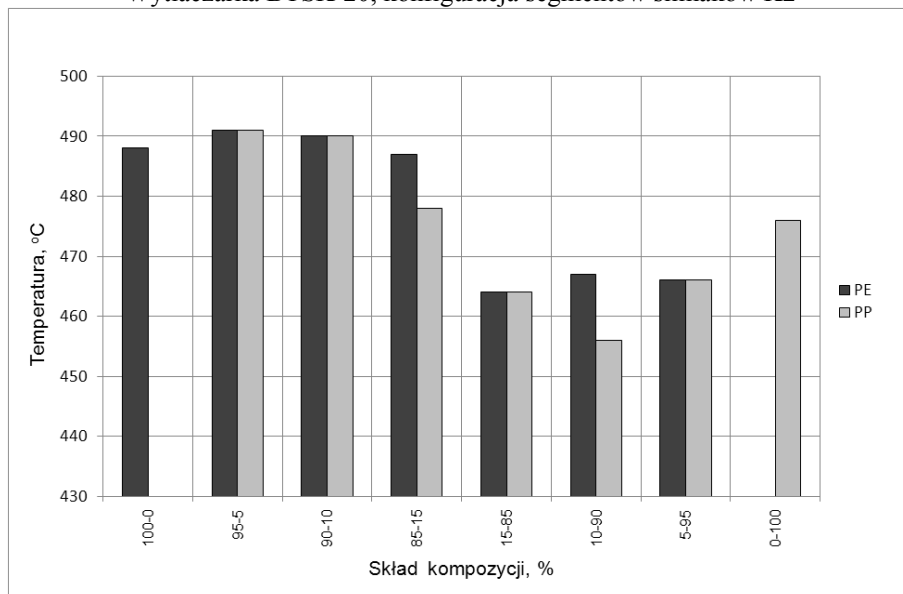
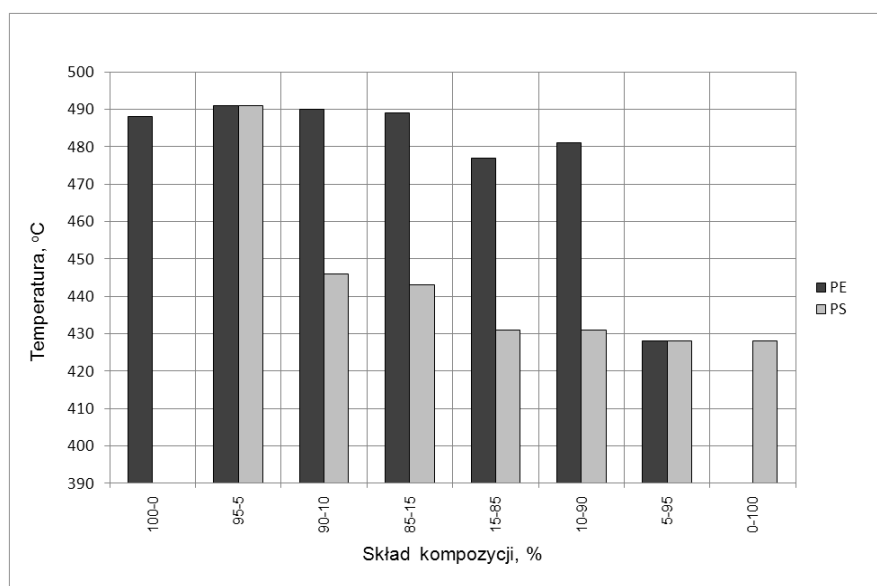
Wytłaczarka BTSK-20, konfiguracja segmentów ślimaków K2

Rys. 6.27. Wpływ obecności fazy rozproszonej na temperaturę początkową T_p rozkładu osnowy polimerowej na podstawie badań TGARys. 6.28. Wpływ obecności fazy rozproszonej na temperaturę początkową T_p rozkładu osnowy polimerowej na podstawie badań TGA

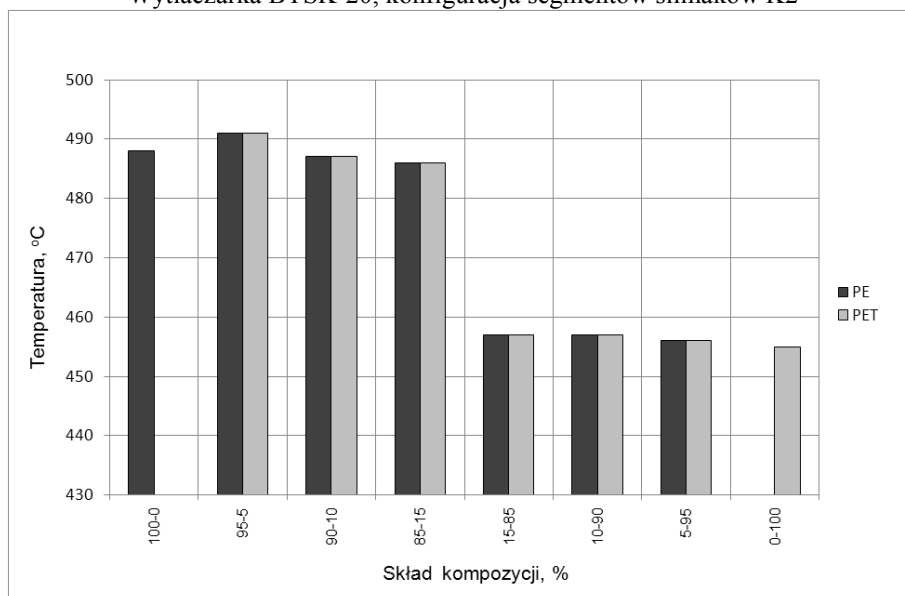
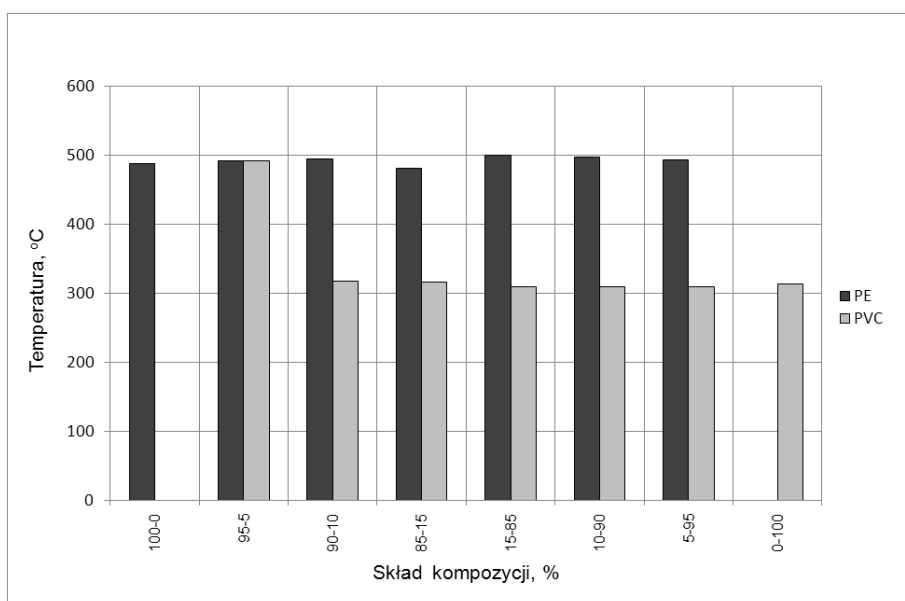
Wytłaczarka BTSK-20, konfiguracja segmentów ślimaków K2

Rys. 6.29. Wpływ obecności fazy rozproszonej na temperaturę początkową T_p rozkładu osnowy polimerowej na podstawie badań TGARys. 6.30. Wpływ obecności fazy rozproszonej na temperaturę początkową T_p rozkładu osnowy polimerowej na podstawie badań TGA

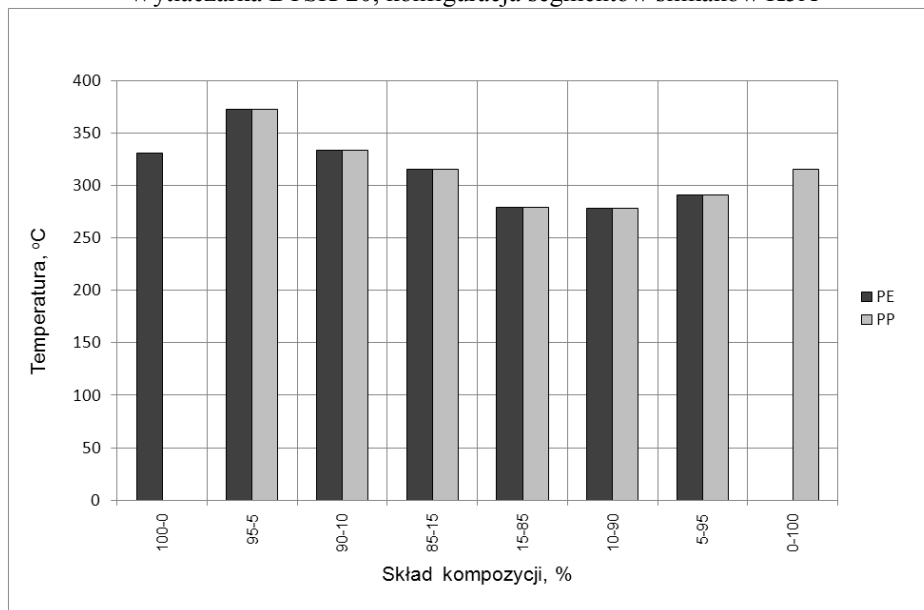
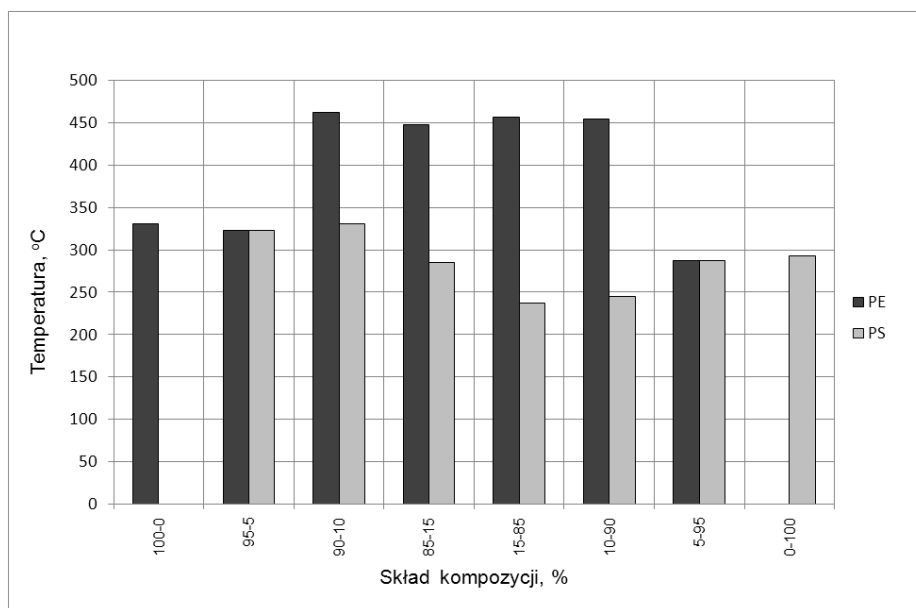
Wytłaczarka BTSK-20, konfiguracja segmentów ślimaków K2

Rys. 6.31. Wpływ obecności fazy rozproszonej na średnią temperaturę T_{SR} rozkładu osnowy polimerowej na podstawie badań TGARys. 6.32. Wpływ obecności fazy rozproszonej na średnią temperaturę T_{SR} rozkładu osnowy polimerowej na podstawie badań TGA

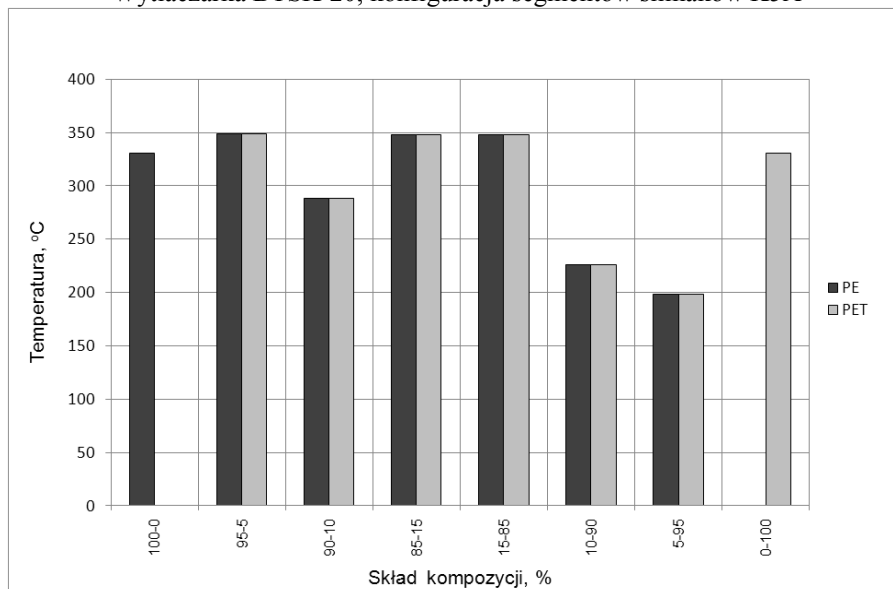
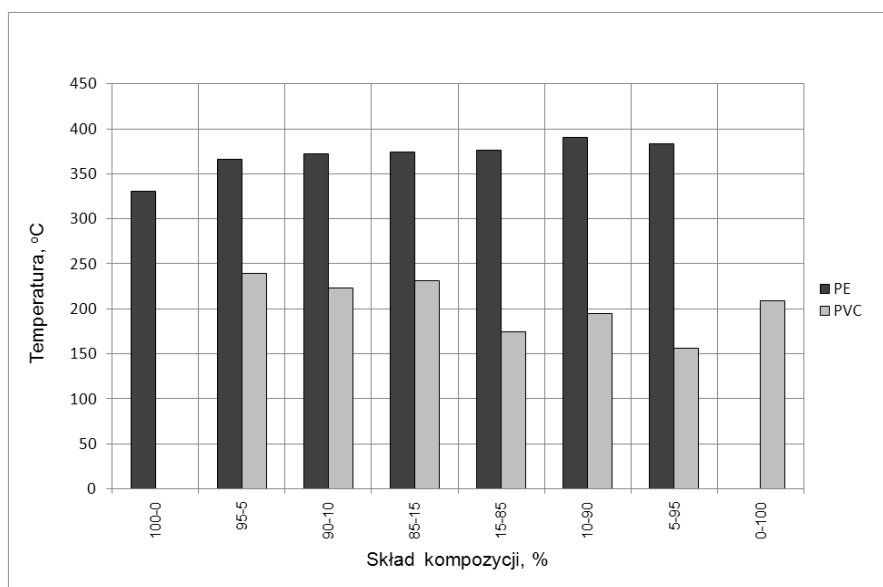
Wytłaczarka BTSK-20, konfiguracja segmentów ślimaków K2

Rys. 6.33. Wpływ obecności fazy rozproszonej na średnią temperaturę T_{SR} rozkładu osnowy polimerowej na podstawie badań TGARys. 6.34. Wpływ obecności fazy rozproszonej na średnią temperaturę T_{SR} rozkładu osnowy polimerowej na podstawie badań TGA

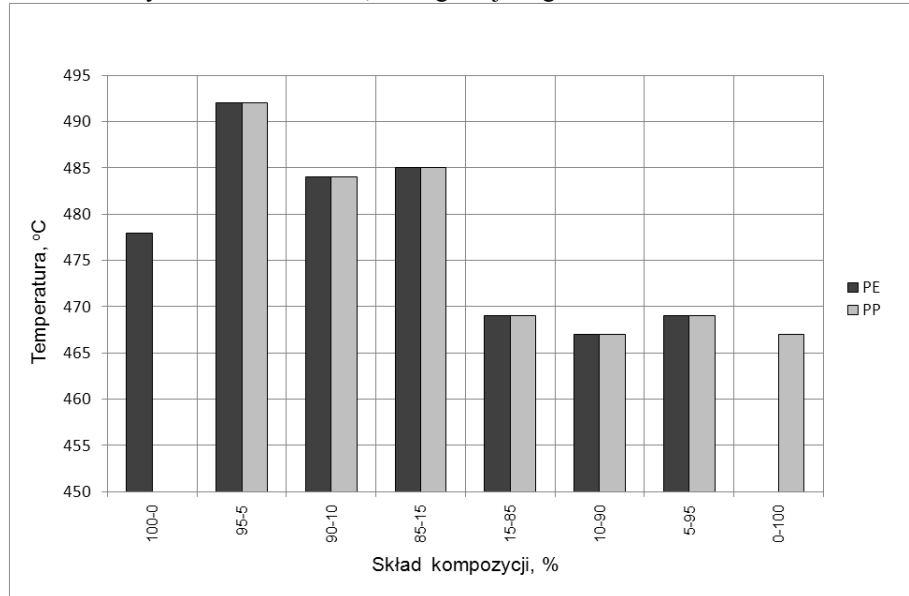
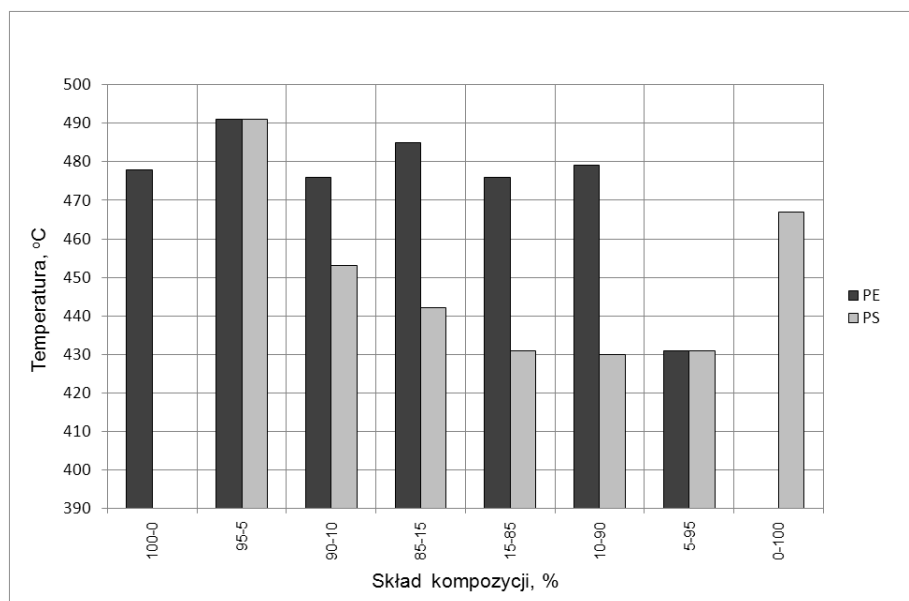
Wytłaczarka BTSK-20, konfiguracja segmentów ślimaków K5A

Rys. 6.35. Wpływ obecności fazy rozproszonej na temperaturę początkową T_p rozkładu osnowy polimerowej na podstawie badań TGARys. 6.36. Wpływ obecności fazy rozproszonej na temperaturę początkową T_p rozkładu osnowy polimerowej na podstawie badań TGA

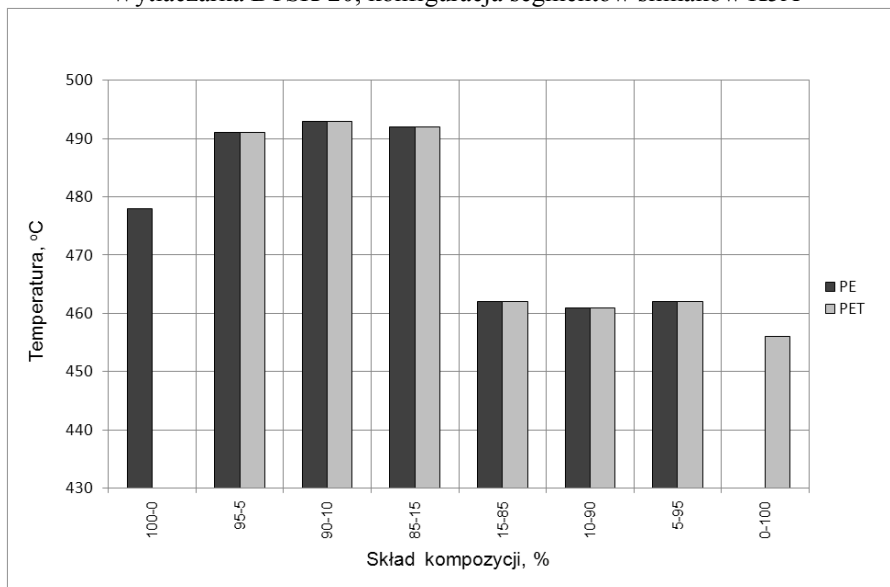
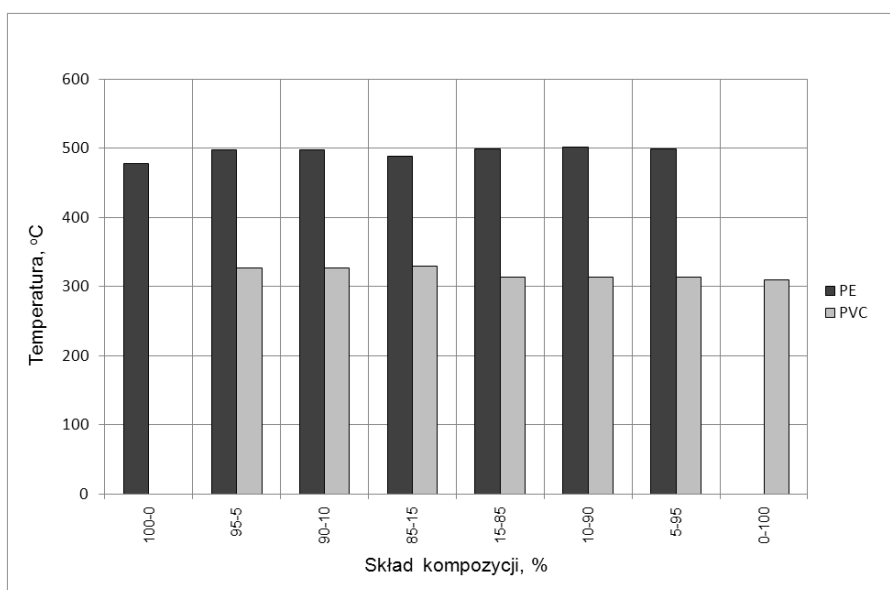
Wytłaczarka BTSK-20, konfiguracja segmentów ślimaków K5A

Rys. 6.37. Wpływ obecności fazy rozproszonej na temperaturę początkową T_p rozkładu osnowy polimerowej na podstawie badań TGARys. 6.38. Wpływ obecności fazy rozproszonej na temperaturę początkową T_p rozkładu osnowy polimerowej na podstawie badań TGA

Wytłaczarka BTSK-20, konfiguracja segmentów ślimaków K5A

Rys. 6.39. Wpływ obecności fazy rozproszonej na średnią temperaturę T_{SR} rozkładu osnowy polimerowej na podstawie badań TGARys. 6.40. Wpływ obecności fazy rozproszonej na średnią temperaturę T_{SR} rozkładu osnowy polimerowej na podstawie badań TGA

Wyłaczarka BTSK-20, konfiguracja segmentów ślimaków K5A

Rys. 6.41. Wpływ obecności fazy rozproszonej na średnią temperaturę T_{SR} rozkładu osnowy polimerowej na podstawie badań TGARys. 6.42. Wpływ obecności fazy rozproszonej na średnią temperaturę T_{SR} rozkładu osnowy polimerowej na podstawie badań TGA

Oznacza to, że badane tworzywa regranulowane w stosunku do pierwotnych wykazują szersze pasmo rozkładu, co może być wywołane pojawianiem

się nowych frakcji o innej, niższej lub wyższej masie cząsteczkowej, pochodzących z częściowego rozkładu oraz rekombinacji rodnikowej łańcucha węglowego tworzyw.

Uogólniając wyniki obserwacji wartości T_{SR} rozkładu badanych tworzyw można je próbować rozpatrywać jako pewnego rodzaju „wypadkową” zjawisk termicznych zachodzących podczas ich przetwarzania, pomimo dużych zmian w wartościach T_P i T_K . Niewielkie zmiany T_{SR} wskazują na zachowanie charakteru tworzywa pomimo różnych warunków przetwórstwa.

W przypadku tworzywa PVC zauważa się wyraźnie dwie frakcje ulegające rozkładowi. Pierwsza faza pochodzi od tworzywa podstawowego, a druga prawdopodobnie od zmiekczacza polimerycznego.

Nieco inaczej zachowują się wartości T_P i T_{SR} mieszanin tworzyw przetwarzanych z użyciem konfiguracji ślimaków K2 i K5A (rys. 6.27-6.42). W niektórych przypadkach mieszanin polimerowych zauważa się występowanie dwu faz pochodzących od dwu niezmiyszanych tworzyw, zarówno mieszanin regranulowanych przy użyciu ślimaków K2 jak i K5A. Takie zjawisko obserwuje się przy wyższych stężeniach FR w OP (najczęściej powyżej 10% mas.) dla mieszanin PE/PP, PE/PS, PE/PVC regranulowanych na za pomocą ślimaków K2 i dla mieszanin PE/PS i PE/PVC regranulowanych za pomocą ślimaków K5A. Przykład przetwarzanych mieszanin PE/PP (ślimaki K2) i PE/PP (ślimaki K5A) wskazuje na fakt, że lepsze wymieszanie tworzyw powoduje ujednolicenie struktury i w przypadku mieszanin PE/PP (ślimaki K5A) zanika dwufazowość mieszaniny.

Interesujące jest zachowanie się mieszanin PE/PET dla obu konfiguracji segmentów ślimaków, K2 i K5A, gdzie dwufazowość w ogóle nie ujawnia się (rys. 6.29 i 6.33 oraz 6.37 i 6.41), pomimo wyraźnej dwufazowości prezentowanej na fotografiach SEM, tj. 6.10-6.12, gdzie można określić ściśle wymiary cząstek FR w OP jako osobnej fazy. Wyjaśnieniem wydaje się być fakt podobnych temperatur początku rozkładu tworzyw PE i PET po przetwórstwie z udziałem ślimaków K2 i K5A w stosunku do takich wartości dla tworzyw pierwotnych jak również mieszanin PE/PP po przetwórstwie na K5A.

Badania HDT

Wyniki badań HDT zestawiono w tabeli 6.5. Ze względu na fakt, że nie dla wszystkich próbek można oznaczyć wartości HDT, zrezygnowano z przedstawienia graficznego wyników poprzestając na komentarzu do wyników tabelarycznych. Badania HDT można było wykonać tylko dla próbek, które w warunkach normalnych zachowują odpowiednią sztywność. Nie badano PE i PVC jak również mieszanin zawierających PE jako osnowę polimerową.

Dla tworzywa PP wartość HDT spada po przetwórstwie z udziałem ślimaków K2 i K5A w porównaniu do tworzywa pierwotnego. Sugerować to może głębsze zmiany w strukturze PP związane z degradacją tworzywa. Inne tworzywa zachowują prawie niezmienną wartość HDT, niezależnie od rodzaju przetwórstwa.

W przypadku mieszanin, w których PE pozostaje fazą rozproszoną (PS i PET z PE), wartości HDT pozostają na prawie niezmiennym poziomie w obrębie tych samych serii pomiarów, co może świadczyć o niewielkim wpływie PE na wartość HDT i dobrej stabilności tworzyw osnowy.

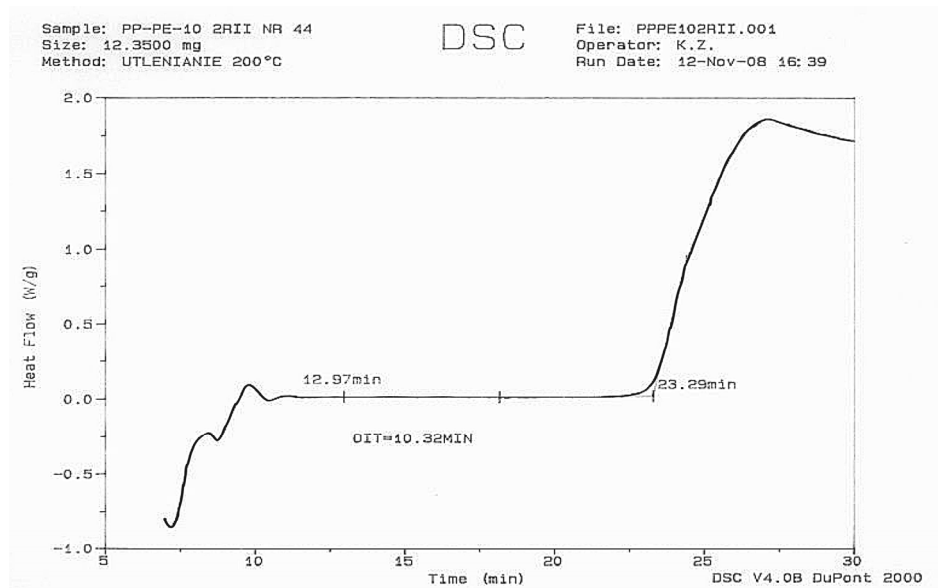
Tabela 6.5. Temperatura HDT ugięcia próbek tworzyw pierwotnych i mieszanin polimerowych pod obciążeniem

Nr próbki	Skład próbki	Wartość HDT, °C
2	PP (0R)	102,0
3	PS (0R)	84,6
4	PET (0R)	70,3
7	PP (2R-I)	93,2
8	PS (2R-I)	84,0
9	PET (2R-I)	70,3
12	PP (2R-II)	80,9
13	PS (2R-II)	84,0
14	PET (2R-II)	71,9
19	PP/PE-15 (2R-I)	82,8
20	PP/PE-10 (2R-I)	82,1
21	PP/PE-5 (2R-I)	87,2
25	PS/PE-15 (2R-I)	86,8
26	PS/PE-10 (2R-I)	88,4
27	PS/PE-5 (2R-I)	87,6
31	PET/PE-15 (2R-I)	73,4
32	PET/PE-10 (2R-I)	73,5
33	PET/PE-5 (2R-I)	74,3
43	PP/PE-15 (2R-II)	79,3
44	PP/PE-10 (2R-II)	79,2
45	PP/PE-5 (2R-II)	80,0
49	PS/PE-15 (2R-II)	88,4
50	PS/PE-10 (2R-II)	88,1
51	PS/PE-5 (2R-II)	87,2
55	PET/PE-15 (2R-II)	70,4
56	PET/PE-10 (2R-II)	71,2
57	PET/PE-5 (2R-II)	71,7

Numeracja próbek zgodna z numeracją podaną w tabeli 5.1.

Badania OIT

Na rysunku 6.43 pokazano przykładowo przebieg krzywej OIT dla mieszaniny polimerowej PP/PE-10, przetworzonej z udziałem ślimaków K5A podczas określania czasu indukcji utlenienia. Wartość czasu OIT w tym przypadku, wynoszącą powyżej 10 min., należy uznać za wysoką.



Rys. 6.43. Przykładowy przebieg krzywej OIT dla badanej mieszaniny polimerowej PP/PE-10 przetwarzanej za pomocą konfiguracji segmentów ślimaków K5A (próbka nr 44 wg tabeli 5.1)

Wyniki badań OIT zawiera tabela 6.6. W sposób graficzny rezultaty badań OIT przedstawiono na rysunkach 6.44 i 6.45. Przetwarzanie polimerów wyjściowych PE i PP za pomocą ślimaków K2 i K5A (próbki 1, 2, 6, 7, 11, 12) wykazuje, że wartości OIT dla tworzyw spadają. Wartość OIT dla PP jest wysoka, gdyż polimer ten jest wysoko stabilizowany (tabela 6.6, próbki 2, 7, 12). Stąd również wysokie wartości OIT dla mieszanin PP/PE przetwarzanych za pomocą ślimaków K2 i K5A. Podobnie wysokie wartości OIT wykazują mieszaniny PVC/PE dla K2 i K5A, gdyż PVC jest również dobrze stabilizowany.

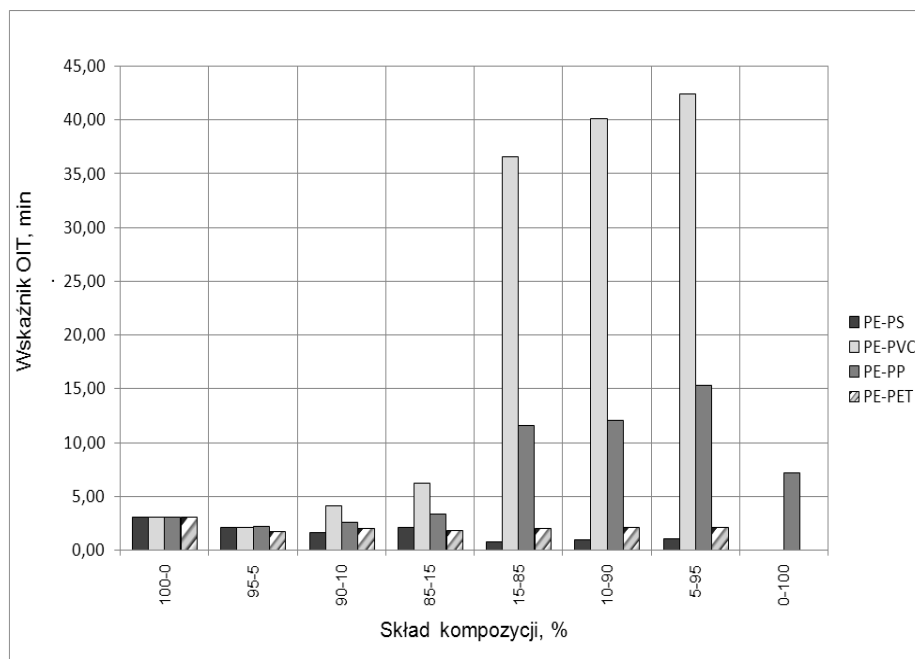
W przypadku innych mieszanin czas ten nie przekracza kilku minut (np. dla mieszanin PE/PS czy PE/PET) lub osiąga wysokie wartości (do 40 min. w przypadku mieszanin PVC/PE). Wzrost zawartości PP lub PVC w badanych mieszaninach polimerowych skutecznie podwyższa ich wartości OIT.

Tabela 6.6. Wyniki badań OIT dla tworzyw pierwotnych i mieszanin polimerowych

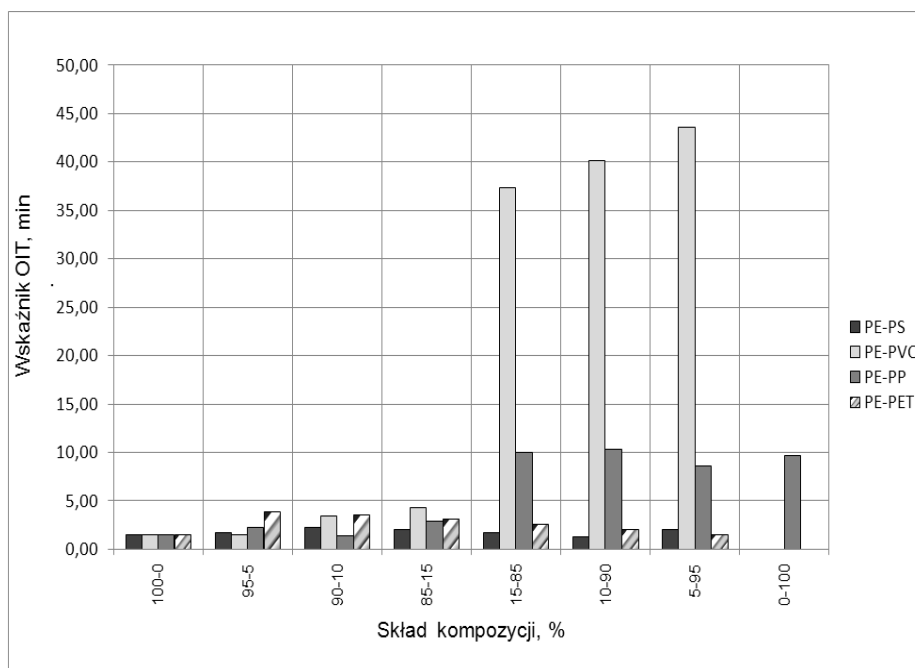
Lp.	Materiał	OIT, min	Lp.	Materiał	OIT, min
1	PE (0R)	0,95	33	PET/PE-5 (2R-I)	2,14
2	PP (0R)	15,04	34	PE/PVC-5 (2R-I)	2,12
3	PS (0R)	0	35	PE/PVC-10 (2R-I)	4,07
4	PET (0R)	0	36	PE/PVC-15 (2R-I)	6,22
5	PVC (0R)	0	37	PVC/PE-15 (2R-I)	36,6
6	PE (2R-I)	3,07	38	PVC/PE-10 (2R-I)	40,08
7	PP (2R-I)	7,14	39	PVC/PE-5 (2R-I)	42,42
8	PS (2R-I)	0	40	PE/PP-5 (2R-II)	2,27
9	PET (2R-I)	0	41	PE/PP-10 (2R-II)	1,44
10	PVC (2R-I)	0	42	PE/PP-15 (2R-II)	2,85
11	PE (2R-II)	1,5	43	PP/PE-15 (2R-II)	9,95
12	PP (2R-II)	9,64	44	PP/PE-10 (2R-II)	10,32
13	PS (2R-II)	0	45	PP/PE-5 (2R-II)	8,63
14	PET (2R-II)	0	46	PE/PS-5 (2R-II)	1,69
15	PVC (2R-II)	0	47	PE/PS-10 (2R-II)	2,2
16	PE/PP-5 (2R-I)	2,2	48	PE/PS-15 (2R-II)	2,02
17	PE/PP-10 (2R-I)	2,62	49	PS/PE-15 (2R-II)	1,72
18	PE/PP-15 (2R-I)	3,36	50	PS/PE-10 (2R-II)	1,33
19	PP/PE-15 (2R-I)	11,59	51	PS/PE-5 (2R-II)	1,99
20	PP/PE-10 (2R-I)	12,04	52	PE/PET-5 (2R-II)	3,87
21	PP/PE-5 (2R-I)	15,34	53	PE/PET-10 (2R-II)	3,58
22	PE/PS-5 (2R-I)	2,1	54	PE/PET-15 (2R-II)	3,12
23	PE/PS-10 (2R-I)	1,63	55	PET/PE-15 (2R-II)	2,65
24	PE/PS-15 (2R-I)	2,14	56	PET/PE-10 (2R-II)	2,04
25	PS/PE-15 (2R-I)	0,74	57	PET/PE-5 (2R-II)	1,54
26	PS/PE-10 (2R-I)	0,94	58	PE/PVC-5 (2R-II)	1,55
27	PS/PE-5 (2R-I)	1,09	59	PE/PVC-10 (2R-II)	3,47
28	PE/PET-5 (2R-I)	1,81	60	PE/PVC-15 (2R-II)	4,29
29	PE/PET-10 (2R-I)	2,04	61	PVC PE 15 (2R-II)	37,39
30	PE/PET-15 (2R-I)	1,83	62	PVC PE 10 (2R-II)	40,17
31	PET/PE-15 (2R-I)	2,09	63	PVC PE 5 (2R-II)	43,55
32	PET/PE-10 (2R-I)	2,1			

W przypadku próbek 3,4,5,8,9,10,13,14,15 nie zaobserwowano efektu egzotermicznego.

Numeracja próbek zgodna z numeracją podaną w tabeli 5.1.



Rys. 6.44. Wartość OIT dla mieszanin otrzymanych z udziałem ślimaków K2



Rys. 6.45. Wartość OIT dla mieszanin otrzymanych z udziałem ślimaków K5A

6.4. Wyniki badań reologicznych

Badania reologiczne są ważne z punktu widzenia dalszego stosowania badanych mieszanin w praktyce. Wcześniej ustalono [84-87], że metoda badań reologicznych, w połączeniu z innymi, może być istotną metodą badań wszelkich zmian zachodzących w strukturze mieszanin polimerowych. Obie metody, prowadzone na jednym typie aparatu badawczego wzajemnie uzupełniają się.

Rysunek 6.46 przedstawia przykładowy zapis rejestracyjny pomiarów reologicznych wskaźnika MFR i współczynnika lepkości dla badanej mieszaniny polimerowej PET/PE-5 przetwarzanej za pomocą konfiguracji ślimaków K2.

Wskaźnik MFR

W tabeli 6.7 i na rysunkach 6.47-6.50 przedstawiono wyniki badań reologicznych, tj. masowego wskaźnika szybkości płynięcia MFR oraz współczynnika lepkości mieszanin polimerowych w zależności od ich składu jak również od konfiguracji segmentów ślimaków K2 i K5A. Tabela 6.7 zawiera porównanie wyników badań reologicznych tworzyw przetwarzanych podczas regranulowania z użyciem ślimaków K2 i K5A z wynikami badań reologicznych tworzyw pierwotnych. Jak wynika z tej tabeli dla tworzyw pierwotnych jak i przetwarzanych z udziałem ślimaków K2 i K5A, zależność wartości MFR i lepkości dynamicznej od temperatury wykazuje regularność, tzn. spadek wartości wraz ze wzrostem temperatury (odczyt poziomy). Zależność wartości tychże parametrów od rodzaju przetwórstwa, tj. z udziałem ślimaków K2 czy K5A wykazuje większe różnice. Funkcja dyspersyjno-dystrybucyjna ślimaków powoduje np., że PE przetwarzany z udziałem ślimaków K2 i K5A wykazuje obniżenie wartości MFR dla różnych temperatur. Obniżenie tych wartości wskazuje na wzrost lepkości, co potwierdza również kolumna zestawieniowa lepkości dynamicznej w tej samej tabeli (odczyt pionowy). Oznacza to zmianę struktury wewnętrznej tworzywa, polegającą prawdopodobnie na wzroście masy cząsteczkowej wywołaną reakcjami rekombinacji rodnikowej. PS jak i PET nie wykazują takiej zależności, podobnie jak PP i PVC.

Współczynnik lepkości η

Zachowanie się wskaźnika MFR odpowiada zależnościom współczynnika lepkości η od składu mieszanin, przetwarzanych z udziałem ślimaków K2 i K5A. Przedstawiono je na rysunkach 6.49 i 6.50. Obok spodziewanego przebiegu zależności lepkości dla mieszanin w porównaniu z tworzywami pierwotnymi zauważa się wysoki wzrost lepkości mieszanin PE/PVC nawet do 300%, gdzie OP jest PVC. Związane jest to prawdopodobnie z interakcją składników tworzywa PVC z tworzywem PE.

Metoda pomiaru za pomocą programu Kayeness Inc. z użyciem aparatury do badania MFR umożliwia także wyznaczenie gęstości właściwej mieszaniny

polimerowej oraz wartości wskaźnika MVR obok wartości MFR oraz współczynnika lepkości.

Kayeness Inc.									
MI Model:	4003	Serial #:	2298	O.Diameter:	2.096 mm				
Machine ID:	1	Version:	3.32	O.Length:	8.00 mm				
Program #:	12	Program ID:	PETGESTOSC						
Method:	A/B	Temp:	260 C	Melt Time:	240 sec				
Load:	2.16 kg	Flag L. :	25.400 mm	Meth A Time:	15 sec				
		Auto Reject:	OFF						
Date:	06/ 6/08	Sample ID:							
Time:	11:29	Operator ID:	J.DZWONKOWSKI						
=====									
RUN	WEIGHT	F.TIME	MFR	DENSITY	TIME	TEMP	QC		

#	g	sec	g/10min	g/cc	sec	deg C			
=====									
2	0.420	58.16	16.80	0.902	270.95	260.1			
=====									
Kayeness Inc.									
MI Model:	4003	Serial #:	2298	O.Diameter:	2.096 mm				
Machine ID:	1	Version:	3.32	O.Length:	8.00 mm				
Program #:	10	Program ID:	PET-260						
Method:	A	Temp:	260 C	Melt Time:	240 sec				
Load:	2.16 kg	Flag L. :	25.400 mm	Meth A Time:	15 sec				
		Auto Reject:	OFF						
Date:	06/ 6/08	Sample ID:							
Time:	11:09	Operator ID:	J.DZWONKOWSKI						
=====									
RUN	CUT	WEIGHT	MFR	TIME	TEMP	QC			

#	#	g	g/10min	sec	deg C				
=====									
1	1	0.420	16.81	311.80	260.0				
1	2	0.434	17.34	327.07	260.0				
1	3	0.422	16.86	342.40	260.0				
1	4	0.417	16.66	357.70	260.0				
1	5	0.421	16.84	373.02	260.0				
=====									
Average			16.90						
Standard Dev			0.258						
Coef of Variance			1.526						
=====									
Kayeness Inc.									
MI Model:	4003	Serial #:	2298	O.Diameter:	2.096 mm				
Machine ID:	1	Version:	3.32	O.Length:	8.00 mm				
Program #:	11	Program ID:	PETMVR						
Method:	B	Temp:	260 C	Melt Time:	240 sec				
Load:	2.16 kg	Flag L. :	2.000 mm	Density:	0.902 g/cc				
		Auto Reject:	OFF						
Date:	06/ 6/08	Sample ID:							
Time:	11:44	Operator ID:	J.DZWONKOWSKI						
=====									
RUN	FLAG	F.TIME	MVR	S.STRESS	S.RATE	VISC	TIME	TEMP	QC

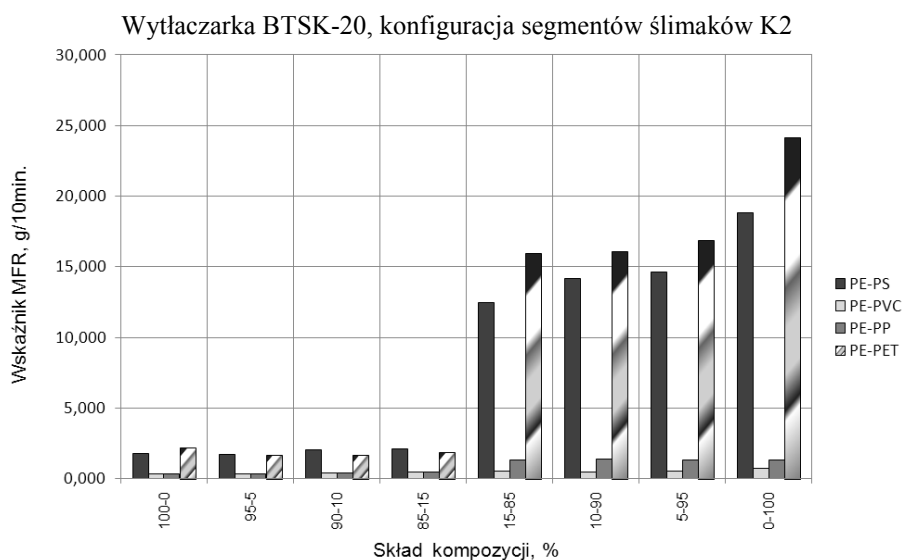
#	#	sec	cc/10min	Pa	1/sec	Pa-sec	sec	deg C	
=====									
1	1	4.36	19.56	19510	36.06	541.1	384.42	260.0	
1	2	4.34	19.66	19510	36.25	538.2	390.07	260.0	
1	3	4.08	20.88	19510	38.50	506.8	395.45	260.0	
1	4	4.27	19.97	19510	36.82	529.9	401.02	260.0	
1	5	4.26	20.02	19510	36.92	528.5	406.57	260.0	
1	6	4.25	20.06	19510	36.98	527.5	412.10	260.0	
1	7	4.19	20.33	19510	37.49	520.4	417.52	260.0	
1	8	4.15	20.56	19510	37.90	514.8	422.90	260.0	
1	9	4.19	20.34	19510	37.50	520.2	428.30	260.0	
1	10	4.10	20.81	19510	38.37	508.4	433.67	260.0	
=====									
Average				20.22	37.28	523.6			
Standard Dev				0.448	0.83	11.6			
Coef of Variance				2.216	2.22	2.2			

Rys. 6.46. Przykładowy zapis rejestracyjny pomiarów reologicznych celem oznaczenia wskaźnika MFR i współczynnika lepkości dla badanej mieszaniny polimerowej PET/PE-5 przetwarzanej za pomocą ślimaków K2 (próbka nr 33 wg tabeli 5.1)

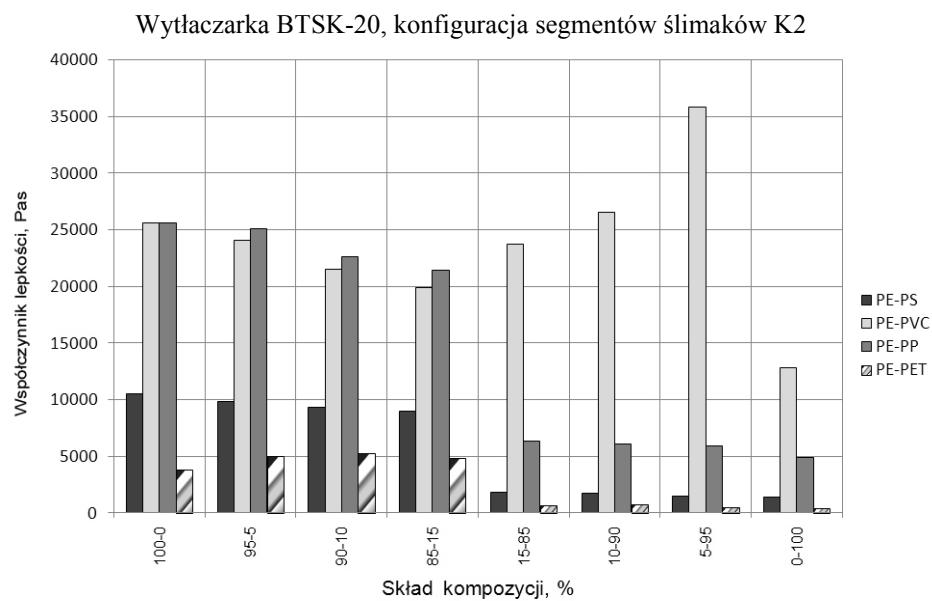
Tabela 6.7. Porównanie wyników badań reologicznych polimerów pierwotnych przetwarzanych na wylączarce W2W (BTSK 20) z użyciem ślimaków K2 i K5A

Lp.	Próbka	Wskaźnik MFR, g·10 min ⁻¹			Współczynnik lepkościowy, Pa·s		
		190°C, 2,16 kg	200°C 5,0 kg	260°C 2,16 kg	190°C	200°C	260°C
1.	PE (0R)	0,36	2,03	2,66	22604	8915	2961
2.	PP (0R)	1,39			5454		
3.	PS (0R)		12,77			1924	
4.	PET (0R)			15,30			655
5.	PVC (0R)	0,55			36166		
K2							
6.	PE (2R-I)	0,33	1,81	2,21	25594	10504	3852
7.	PP (2R-I)	1,34			4887		
8.	PS (2R-I)		18,85			1414	
9.	PET (2R-I)			24,17			454
10.	PVC (2R-I)	0,75			12861		
K5A							
11.	PE (2R-II)	0,35	1,48	1,70	28061	10115	4898
12.	PP (2R-II)	1,91			4831		
13.	PS (2R-II)		20,00			1138	
14.	PET (2R-II)			44,62			272
15.	PVC (2R-II)	0,64			25194		

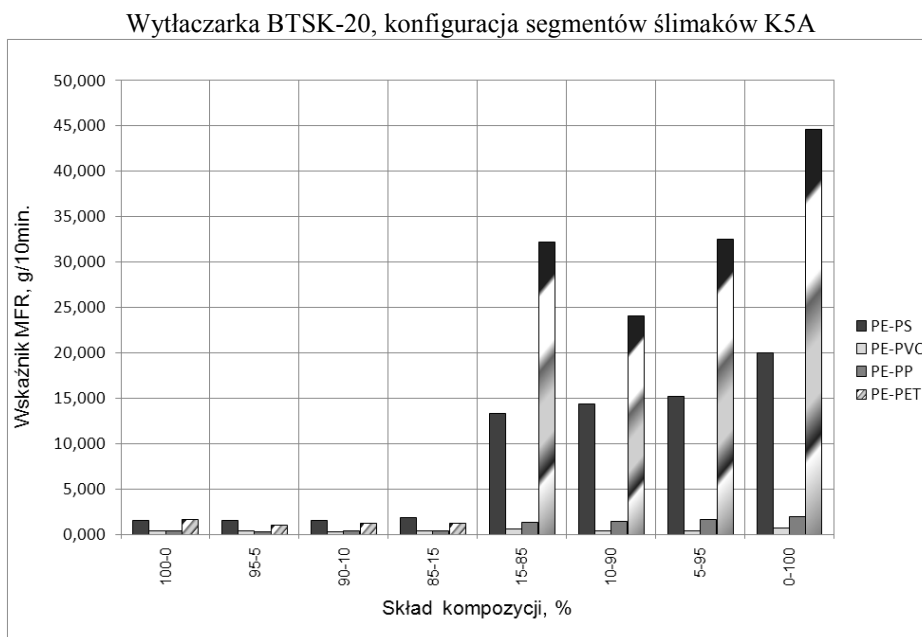
Numeracja próbek zgodna z numeracją podaną w tabeli 5.1.



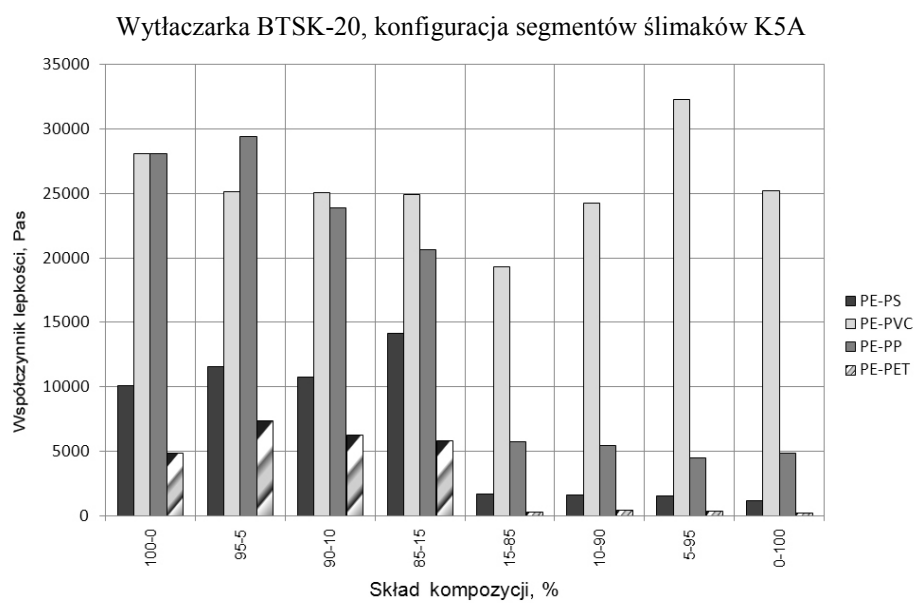
Rys. 6.47. Wartości wskaźnika MFR w funkcji składu mieszanin



Rys. 6.48. Wartości współczynnika lepkościowego w funkcji składu mieszanin



Rys. 6.49. Wartości wskaźnika MFR w funkcji składu mieszanin



Rys. 6.50. Wartości współczynnika lepkościowego w funkcji składu mieszanin

7. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ I WNIOSKI

Mając na uwadze uzyskane rezultaty badań, dokonaną ich analizę oraz rozważania własne można sformułować wnioski o charakterze ogólnym w zakresie właściwości strukturalnych, mechanicznych, termicznych i reologicznych, jak również wnioski dotyczące osiągnięcia celów szczegółowych, postawionych na początku rozprawy.

Wnioski dotyczące badań strukturalnych

Badania FTIR wskazują, że przetwarzanie tworzyw pierwotnych w wylączarkach typu W2W prowadzi do różnych możliwych zmian w ich strukturze, a więc np.: zmian krystaliczności (PE, PET), rekombinacji rodnikowej połączonej z powstawaniem rozgałęzień łańcucha (PE, PP) a także utlenienia struktury (PP, PET). Wszystkie te zmiany rzutują na właściwości wytrzymałościowe oraz termiczne mieszanin przetwarzanych tworzyw, jednakże zmiany wywoływane w tworzywach pierwotnych są stosunkowo nieduże i mało zależne od rodzaju zastosowanego przetwórstwa, co świadczy o wysokiej stabilności tych tworzyw (rys. 6.1-6.5).

Badania SEM wykazują, że prawie we wszystkich badanych mieszaninach tworzyw występują struktury dwufazowe a FR w OP może występować, w zależności od zastosowanych ślimaków, w postaci większych (dla ślimaków K2) lub mniejszych cząstek (dla ślimaków K5A) o kształcie nieregularnym, kulistym, o charakterze warstwowym lub wydłużonych kropli. Przetwarzanie mieszanin polimerowych z użyciem bardziej efektywnej konfiguracji segmentów ślimaków, tj. K5A, doprowadza cząstki FR do wielkości ok. 1 μm , co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi, cytowanymi na początku pracy. Funkcja dyspersyjno-dystrybucyjna ślimaków K5A zdecydowanie wpływa na zmniejszanie się wielkości cząstek FR w OP.

Wnioski dotyczące badań właściwości mechanicznych

Zastosowanie do badań konstituowania mieszanin tworzyw wylączarek o odmiennych konstrukcjach układów uplastyczniających wywołuje różnice w wartościach parametrów wytrzymałościowych tworzyw i ich mieszanin. Zjawisko takie zauważa się w przypadku porównania wyników badań uzyskiwanych z udziałem wylączarki jednoślindakowej W-19 (tab. 6.2 i rys. 6.8-6.10) oraz dwuślindakowej współbieżnej BTSK-20 (rys. 6.11-6.16). Wartości wielkości wytrzymałościowych są wyższe w przypadku wylączarki jednoślindakowej niż dwuślindakowej z udziałem ślimaków K2 i K5A.

Układy uplastyczniające typu W2W (ślímaki K2 i K5A) powodują obniżenie wartości wytrzymałości na rozciąganie przy jednoczesnym wzroście wartości wydłużenia względnego, co może oznaczać występowanie efektu zmękczonego wywołanego degradacją tworzyw. Podobne zmiany występują w przypadku mieszanin polimerowych, kiedy osnową polimerową (OP) jest PE. Kiedy

PE jest fazą rozproszoną (FR), to następuje wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości, co oznacza usztywnienie struktury kompozytu.

Wnioski dotyczące badań termicznych

Wpływ przetwarzania tworzyw pierwotnych przy użyciu dwu rodzajów ślimaków na maszynie typu W2W nie wywołuje dużych zmian w ich wartościach T_m jak i S_K oznaczanych za pomocą DSC (tab. 6.3).

W przypadku mieszanin polimerów krystalicznych osnowa polimerowa OP wpływa na obniżenie stopnia krystaliczności fazy rozproszonej FR, i odwrotnie – kiedy polimer FR staje się OP sytuacja jest podobna. Wynika stąd wyraźnie, że w mieszaninach polimerowych osnowa polimerowa, jako faza dominująca, bardzo zakłóca krystaliczność fazy rozproszonej niezależnie od tego, czy mieszanina tworzyw dotyczy dwu tworzyw krystalicznych czy tworzywa krystalicznego i bezpostaciowego. Struktura krystaliczna osnowy polimerowej jest stabilna i dodatek drugiego polimeru jako FR (w ilościach do 15% mas.) w niewielkim stopniu zakłóca jej krystaliczność. Zakłócenie tej struktury wyraźnie zależne jest o zawartości masowej czynnika zakłócającego, kiedy FR staje się OP. Makrocząsteczki łańcuchowe o regularnej budowie mogą tworzyć obszary krystaliczne o przestrzennym uporządkowaniu. Homopolimery krystaliczne charakteryzują się sztywnością i wykazują dużą wytrzymałość na rozciąganie. Od stopnia krystalizacji zależą właściwości reologiczne (tj. plastyczność) polimeru; ze wzrostem krystaliczności rośnie sztywność a maleje plastyczność. W przypadku rozprawy, kiedy zawartość FR w OP nie przekracza 15% mas., zmiany te są niewielkie, co potwierdzają wyniki badań mechanicznych.

Wyniki badań TGA obrazują istotne zmiany w strukturze polimerów pierwotnych po przetworstwie z użyciem wyciarkarki typu W2W (tab. 6.4). Tworzenie się lżejszych frakcji o niższej temperaturze początku rozkładu tworzywa T_P jak również cięższych frakcji, o wyższej temperaturze końca rozkładu T_K , wskazuje na efektywne działanie mechanochemiczne (wytłaczanie reaktywne) procesu przetwarzania jako wynik procesu rozrywania i przegrupowania łańcucha, oderwania łańcuchów bocznych, rekombinacji rodnikowej. Proces mechanochemiczny jest zrównoważony, co objawia się w niewielkich zmianach średniej temperatury rozkładu polimeru T_{SR} , którą można uznać za „wypadkową” procesów termicznych i mechanochemicznych zachodzących w polimerach pierwotnych.

W przypadku mieszanin polimerowych zauważa się pewną prawidłowość; niektóre mieszaniny wykazują brak dwufazowości zauważanej dla wartości T_P i T_{SR} , niezależnie od zastosowanych ślimaków K2 czy K5A, tj. w przypadku mieszanin PE/PP i PE/PET, inne natomiast, tj. PE/PS i PE/PVC wykazują dwufazowość, co objawia się pojawianiem na wykresie dwu różnych temperatur T_P i T_{SR} , odpowiednio dla dwu składników mieszaniny (rys. 6.27-6.42).

Wyniki badań HDT nie dostarczają żadnych istotnych informacji odnośnie zachowania się tworzyw pierwotnych, przetwarzanych w stosunku do ich mieszanin. Wyniki zgodne są z oczekiwaniami.

Wyniki OIT potwierdzają fakt dobrej stabilizacji niektórych tworzyw, jak i ich mieszanin. Odnosi się to do mieszanin tworzywa PP i PVC z polietylenem.

Wnioski dotyczące badań reologicznych

Wyniki badań reologicznych (wskaźnika MFR i współczynnika lepkościowego) przetwarzanych tworzyw uplastycznionych wskazują na zmiany w ich „płynności” w stosunku do tworzyw pierwotnych. Wywołane jest to zmianami w strukturze polimerów, co potwierdzają również zmiany w wartościach parametrów mechanicznych, termicznych i strukturalnych. Prowadzone na jednym typie aparatu oznaczenia wskaźnika MFR i współczynnika lepkości wzajemnie uzupełniają się. Wysokim wartościom współczynnika lepkościowego (wysoka lepkość) odpowiadają niskie wartości współczynnika MFR (mały wpływ uplastycznionego tworzywa z dyszy aparatu).

W przypadku wartości parametrów reologicznych mieszanin wyniki wskazują na fakt utrzymywania się wartości tychże parametrów w przedziale pomiędzy skrajnymi wartościami dla obu przetwarzanych składników, co oznacza dobre przetwarzanie mieszanin w każdym z powyższych przypadków.

Wnioski dotyczące osiągnięcia celów szczegółowych, postawionych w rozprawie

Po przeprowadzeniu zakresu prac i po analizie wyników nasuwają się następujące uwagi i spostrzeżenia dotyczące realizacji celów postawionych na początku pracy a więc:

- problemy prawidłowości doboru warunków przygotowania i przetwarzania mieszanin polimerowych (z uwzględnieniem konstrukcji ślimaków),
- wpływ konfiguracji elementów składowych ślimaków na właściwości przetwarzanych tworzyw i ich mieszanin,
- ocena wielkości zmian wartości tych parametrów wywoływanych warunkami przetwarzania,
- zależność właściwości mieszanin od ich struktury fazowej.

Problemy prawidłowości doboru warunków przygotowania i przetwarzania mieszanin polimerowych

Mieszaniny polimerowe sporządzano przy użyciu wylączarki dwu- ślimakowej współbieżnej wyposażonej w dwa typy ślimaków. Konstrukcje ślimaków dobierano doświadczalnie na podstawie wieloletnich doświadczeń i analizy wyników prac prowadzonych w Instytucie IMPiB, związanych z nowymi konstrukcjami wylączarek do tworzyw polimerowych. Wybrano konstrukcje, które okazały się być najbardziej efektywne w mieszaniu składników kompozycji tworzywo – napelnacz [137, 138], w ramach opisywanego wcześniej eksperymentu (punkt 4.2).

Surowce przewidziane do tego celu występowały w formie pierwotnej, granulowanej, które wstępnie mieszano i zasypywano do leja wylączarki. Taki sposób przygotowywania mieszanek jest najprostszy, jaki najczęściej stosuje się

w praktyce przemysłowej. Przetwórstwo tworzyw lub ich mieszanin przebiegało dwukrotnie w sposób symulujący recykling rzeczywisty, zgodnie z danymi punktu 4.1. W każdym przypadku przetwarzany materiał poddawano 3-krotnemu przetwórstwu termicznemu, według schematu:

granulat pierwotny (0R) $\Delta \rightarrow$ regranulowanie I $\Delta \rightarrow$ regranulowanie II (2R)
 $\Delta \rightarrow$ kształtka wtryskowa do badań

gdzie:

Δ – oznacza kolejne przetwórstwo z udziałem wylączarki.

Surowce przed pobraniem do prób poddawano suszeniu wg standardowych procedur, tj. 105°C przez 1 h, ze szczególnym uwzględnieniem PET, który suszono w suszarce w temperaturze 140°C przez 3 h, przy wykorzystaniu podwójnego odgazowania wylączarki typu TSE-W2W, lub w suszarce dehumidyfikacyjnej (punkt rośnienia -41°C), w temperaturze 180°C w ciągu 4 h.

Temperaturę przetwórstwa poszczególnych polimerów dobierano zgodnie z wytycznymi normy dotyczącej prowadzenia oznaczeń wskaźnika płynięcia MFR. W przypadku mieszanin – dla polimeru o wyższej temperaturze topnienia, według tabeli 4.2.

Badaniom poddawano zarówno granulaty tworzyw pierwotnych (0R), tworzyw pierwotnych przetworzonych oraz ich mieszanin (2R), jak również kształtki z nich wykonane do badań fizykochemicznych.

Wpływ konfiguracji elementów składowych ślimaków na właściwości przetwarzanych tworzyw i ocena wielkości zmian ich wartości wywołanych warunkami przetwarzania

Wyniki badań przetwarzania tworzyw pierwotnych jak i ich mieszanin potwierdzają istotny wpływ konstrukcji ślimaka na właściwości fizykochemiczne. W pierwszej kolejności określono wartości parametrów tworzyw pierwotnych, aby ocenić charakter zmian wywołany przetwórstwem. Zauważono, że niektóre parametry są bardziej wrażliwe na rodzaj przetwórstwa niż inne. Tak jest w przypadku analizy termogravimetrycznej TGA (tab. 6.4), kiedy podczas przetwarzania polimerów wyjściowych zauważyć można zwiększającą się różnicę pomiędzy temperaturą początku T_p a końca T_k rozkładu tworzywa. Różnice te, w przypadku PE pierwotnego (110°C) zwiększają się dla ślimaków K2 i K5A odpowiednio do 155 i 323°C. Podobnie różnice te zwiększają się dla PP (od wartości 117°C do odpowiednio 167 i 336°C) czy dla PET (od wartości 161°C do odpowiednio 164 i 353°C). Świadczy to wyraźnie o tworzeniu się nowych frakcji, zarówno lżejszych jak i cięższych. Jest to wynik działania mechanochemicznego układów uplastyczniających z tym, że układ uplastyczniający o łagodniejszej funkcji dyspersyjno-dystrybucyjnej wywołuje łagodniejsze zmiany w strukturze tworzyw. Zauważa się jednak bardzo niewielkie zmiany średniej temperatury T_{SR} rozkładu przetwarzanych tworzyw wyjściowych

w stosunku do tworzyw pierwotnych. I tak, w przypadku PE wartości te wynoszą odpowiednio: 7 i -3°C , w przypadku PP – odpowiednio: 8 i -1°C , w przypadku PS – odpowiednio: 1 i -1°C a w przypadku PET – odpowiednio: 5 i 6°C . Średnia temperatura rozkładu tworzyw T_{SR} stanowi pewnego rodzaju „uśrednienie” zjawisk, jakie zachodzą w przetwarzanych tworzywach.

Zmiany obserwowane w zachowaniu się mieszanin polimerowych badanych metodą TGA potwierdzają wyniki badań tworzyw pierwotnych tą samą metodą. Obserwacje te dostarczają informacji, m.in. o stopniu ujednorodnienia mieszanin przetwarzanych z udziałem dwu typów ślimaków, które mieszaniny wykazują tendencje do lepszego lub gorszego mieszania się, o momencie zanikania dwu osobnych faz podczas mieszania i pojawianiu się jednej. Takim przykładem mogą być mieszaniny PE/PP i PE/PET, które przy zastosowaniu obu typów ślimaków wykazują dwufazowość lub jednofazowość oraz mieszaniny PE/PS i PE/PVC, które w obu przypadkach wykazują zdecydowane dwie fazy w obrazie widma TGA. Druga faza objawia się jako dodatkowy pik temperaturowy pokazany przykładowo dla mieszaniny PS/PE-15 na rys. 6.26.

W przypadku łagodniejszego przetwórstwa z udziałem ślimaków K2 zauważa się wyraźnie dwie fazy występujące osobno, tj. PE i PP (rys. 6.27 i 6.31), natomiast w przypadku ślimaków K5A zauważa się jednolitą strukturę mieszaniny (jedną fazę) (rys. 6.35 i 6.39). Oznacza to lepszą homogenizację tych tworzyw. Jednakże mniejsze zawartości FR w OP (do 10%) wykazują ujednorodnienie, które może sugerować mieszalność. Taki przypadek zauważa się dla mieszanin PE/PP i PE/PS przetwarzanych na K2 i K5A (rys. 6.28 i 6.32 oraz 6.36 i 6.40).

Ciekawym przypadkiem są mieszaniny PE/PET, które w obrazie widma TGA wykazują całkowitą mieszalność obu składników (rys. 6.29, 6.33, 6.37 i 6.41), podczas gdy badania SEM wykazują ich jednofazowość jedynie przy niższych stężeniach PET jako fazy rozproszonej w osnowie polimerowej PE (fot. 6.9).

Reasumując metoda TGA, rejestrująca jedynie ubytek masy podczas ogrzewania materiału może być istotną metodą badania zmian w strukturze przetwarzanych polimerów jak i ich mieszanin w połączeniu z innymi metodami.

Kolejna metoda badań termicznych, tj. DSC daje inne informacje odnośnie przetwarzania polimerów pierwotnych (tab. 6.3). W tabeli tej zgromadzono wyniki badań trzech przebiegów temperaturowych DSC (ogrzewanie – chłodzenie – ogrzewanie) dla badanych tworzyw rejestrując takie wartości parametrów jak T_m , S_K , T_g , i temperatury krzepnięcia różnych frakcji polimeru podczas chłodzenia. Odchylenia wartości T_m , S_K , T_g tworzyw przetwarzanych przy udziale ślimaków K2 i K5A w stosunku do tych, dla polimerów pierwotnych są niewielkie, praktycznie w granicach błędu pomiarowego. Największe zmiany zauważa się dla PET, tj. podwyższenie T_m dla przypadku I przebiegu temperaturowego dla ślimaków K2 i K5A (o ok. 13°C) w stosunku do tworzywa pierwotnego. Inne wartości parametrów, m.in. S_K pozostają praktycznie niezmiennie.

W przypadku mieszanin polimerowych do rozważań brano pod uwagę zmiany stopnia krystaliczności S_K OP w obecności FR (rys. 6.18-6.25). Osnowa polimerowa wpływa, w istotny sposób, na proces krystalizowania fazy rozproszonej, a z kolei faza rozproszona w mniejszy sposób zakłóca strukturę krystaliczną osnowy. W zastosowanym w rozprawie zakresie stężeń fazy rozproszonej w osnowie polimerowej (do 15% mas.) zmiany w stopniu krystalizacji osnowy są niewielkie. Podobnie działa tworzywo amorficzne (PS, PVC) na strukturę krystaliczną OP (PE).

Metoda HDT wykazuje zmianę sztywności próbek przetwarzanych z udziałem ślimaków K2 jak i K5A w porównaniu do tworzyw pierwotnych. Do badań nie kwalifikowały się próbki elastyczne ze swej natury, a więc PE, PVC, ich mieszaniny, oraz mieszaniny, w których PE lub PVC są osnową polimerową (tab. 6.5). Analiza wyników wskazuje na niewielki ale systematyczny spadek wartości HDT zarówno dla tworzyw pierwotnych jak i mieszanin przetwarzanych przy zastosowaniu ślimaków o mocniejszej funkcji dyspersyjno-dystrybucyjnej (K5A) w stosunku do HDT dla ślimaków K2 i w stosunku do HDT dla tworzyw pierwotnych.

Wskaźnik MFR i współczynnik lepkości badanych tworzyw określano w temperaturach takich, w których bada się wartości tych parametrów wg określonej normy, tj. w 190, 200, i 260°C (tab. 4.2) z tym, że PE przebadano we wszystkich trzech temperaturach z powodu tego, że jest on składnikiem wszystkich badanych mieszanin. Dla tworzyw pierwotnych przetwarzanych z udziałem ślimaków K2 i K5A (tab. 6.7) wartość wskaźnika MFR dla PS i PET rośnie, a wartości ich współczynników lepkości maleją. Wartości MFR dla PVC i PP zachowują się w sposób nieokreślony natomiast dla PE oczekiwana regularność zaczyna się od temperatury 200°C, tj. spadek wartości MFR i wzrost wartości współczynnika lepkości.

Nieco inaczej zachowują się ww. wartości parametrów reologicznych dla mieszanin przetwarzanych z udziałem dwu różnych ślimaków (rys. 6.47-6.50). Generalnie, układ uplastyczniający o mocniejszej funkcji dyspersyjno-dystrybucyjnej powoduje podwyższenie wartości wskaźnika MFR a więc obniżenie współczynnika lepkości. Jest to wynik zmiękczenia struktury, którą potwierdzają inne parametry.

Wyniki badań mechanicznych tworzyw pierwotnych wykazują niewielkie zmiany wartości tych parametrów w zależności od rodzaju układu uplastyczniającego. Różnice w wartościach parametrów, jakie zauważa się dla obu sposobów przetwarzania tworzyw mieszczą się w granicach błędów pomiaru (tab. 6.2). Generalnie jednakże zauważa się niewielką tendencję spadku wartości wytrzymałości na rozciąganie i wzrostu wartości wydłużenia względnego przy rozciąganiu dla tworzyw pierwotnych przetwarzanych z udziałem obu typów ślimaków. Wyniki badań mieszanin polimerowych wskazują jednakże na addytywny charakter zmian wartości tychże parametrów, gdyż wartości te zawierają się pomiędzy wartościami dla odpowiednio przetworzonych polimerów pierwotnych. Zauważone wcześniej zmiany stopnia krystaliczności obu składników

mieszanin, obserwowane podczas badań DSC mogą sugerować, że obecność FR wpływająca na krystalizację cząsteczek OP zmienia wzajemny udział części krystalicznej i amorficznej polimerów, co wpływa na zmianę wytrzymałości poszczególnych frakcji. Rejestrowana wartość parametru mechanicznego (np. wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości wzdłużnej) może być wartością „wypadkową” – średnią dla różnych struktur występujących w mieszaninie polimerowej.

Zależność właściwości mieszanin od ich struktury fazowej

Badania struktury są istotnym elementem oceny zmian zachodzących w polimerach. Badania widm FTIR polimerów pierwotnych wskazują na zmiany w ich budowie. Zmiany te, polegające przede wszystkim na rozerwaniu struktury łańcuchowej polimerów – degradacji, rekombinacji rodników z tworzeniem łańcuchów bocznych mogą mieć ścisły związek z wynikami badań TGA, wskazującymi na powstawanie frakcji o mniejszej masie cząsteczkowej (niższej temperaturze początku rozkładu T_p) jak i wyższej masie cząsteczkowej (wyższa temperatura końca rozkładu T_k), zauważanej praktycznie dla wszystkich tworzyw wyjściowych. W przypadku mieszanin polimerowych obecność drugiego tworzywa wpływa w istotny sposób na zachowanie drugiego i na wartości parametrów badanych mieszanin [tab. 6.4].

Badania SEM w sposób jasny pokazują strukturę fazową mieszanin badanych polimerów. Wyraźnie można rozróżnić mieszaniny, które wykazują charakter homogeniczny lub heterogeniczny. Charakteru tego praktycznie nie potwierdzają w pełni wyniki otrzymywane według innych metod badawczych.

Wszystkie badane mieszaniny typu PE/PS, PE/PET i PE/PVC wykazują charakter struktur dwufazowych podczas przetwarzania z udziałem ślimaków K2, który można zauważyć w badaniach ich TGA. Nie zmienia się on również podczas badań przetwarzania tworzyw z udziałem ślimaków K5A, z wyjątkiem mieszanin PE/PP lub PP/PE, w których można zauważyć pewnego rodzaju jednorodność struktur w całym zakresie stężeń FR w OP. W przypadku jednakże zdjęć przełomów pozostałych próbek taką jednorodność można zauważyć jedynie przy małych stężeniach fazy rozproszonej (5% mas.) w osnowie polimerowej, którą stanowi PE (fot. 6.1, 6.5, 6.9, 6.13).

W mieszkach polimerów, kiedy zwiększa się ilość fazy rozproszonej (tj. PS, PET, PCV) zaczyna pojawiać się druga faza. I tak, w przypadku PE/PS, wraz ze wzrostem zawartości PS zauważa się frakcję PE występującą w postaci „smug” – fibryl, wyraźnie zorientowanych jednokierunkowo. Potwierdzają to również wyniki badań TGA prowadzone dla mieszanin otrzymywanych z udziałem dwu typów ślimaków (rys. 6.28, 6.32, 6.36, 6.40).

W przypadku mieszanin PE/PVC i PVC/PE, wraz ze wzrastającą zawartością PVC struktura mieszaniny zmienia się; najpierw pojawiają się aglomeraty PVC, kiedy PVC staje się osnową polimerową pojawiają się ziarna PE rozproszone w mieszaninie, co potwierdzają również wyniki badań TGA prowadzone

dla tych mieszanin otrzymywanych z udziałem dwu typów ślimaków (rys. 6.30, 6.34, 6.38, 6.42)

Podobnie wygląda problem mieszanin PE/PET i PET/PE. Obserwowane pod mikroskopem skaningowym wykazują dwufazowość struktury, gdzie FR występuje w postaci drobnych kulistych wtrąceń, tzn. PET w osnowie PE lub dużych, kulistych wtrąceń tj. PE w osnowie PET. Badania TGA wykazują jednakże jednofazowość struktury w całym badanym zakresie stężeń FR w OP, dla mieszanin przetwarzanych na dwu typach ślimaków (rys. 6.37, 6.41).

Na fotografiach dotyczących niższych zawartości FR w OP mieszaniny PE/PP i PP/PE wykazują jednolitość struktury. W przypadku TGA jednolitość struktur mieszanin PE/PP i PP/PE objawia się dopiero przy przetwarzaniu z udziałem ślimaków K5A (rys. 6.35, 6.39).

Wnioski końcowe

Na podstawie powyższych rozważań i spostrzeżeń można sformułować wnioski końcowe:

1. Proces wytłaczania dwuślimakowego współbieżnego tworzyw i ich mieszanin z udziałem zaproponowanych konfiguracji segmentów ślimaków K2 i K5A wpływa na zdecydowanie na zmianę wartości podstawowych właściwości tychże tworzyw, tj. mechanicznych, termicznych, reologicznych oraz ich struktury wewnętrznej.
2. Wytłaczanie typu W2W wywołuje szczególnie duże zmiany we właściwościach termicznych przy przetwarzaniu tworzyw pierwotnych, rejestrowanych za pomocą metody TGA.
3. W przypadku mieszanin tworzyw, zauważa się wpływ ślimaków o mocniejszej funkcji dyspersyjno-dystrybucyjnej tj. K5A i zanikanie struktur wskazujących na występowanie dwu faz, tj. osnowy polimerowej OP i fazy rozproszonej FR obserwowanych pod mikroskopem elektronowym, szczególnie przy niższych stężeniach FR w OP. Mieszaniny takie odznaczają się jednakże zadowalającymi właściwościami wytrzymałościowymi, termicznymi i reologicznymi.
4. W przeważającej mierze wartości parametrów badanych mieszanin polimerowych, a przede wszystkim ich wartości parametrów wytrzymałościowych zawierają się w obszarze pośrednim pomiędzy wartościami parametrów dla pierwotnych tworzyw FR i OP, co jest zjawiskiem pozytywnym z punktu widzenia dalszego wykorzystania praktycznego takich mieszanin.
5. Wyniki badania przetwarzania mieszanin tworzyw pierwotnych, symulującego możliwy w przyszłości, proces recyklingu mieszanin tworzyw użytkowych, znajdujących się w odpadzie użytkowych tworzyw polimerowych, potwierdzają możliwość wykorzystania mieszanin tworzyw, które mogłyby znaleźć zastosowanie praktyczne do wytwarzania wyrobów użytkowych, np. typu folii lub elementów wtryskowych o dobrej jakości.

Należy stwierdzić, że postawione w rozdziale 3. rozprawy cel główny i cele szczegółowe zostały osiągnięte.

Aby docelowo, w dalszej perspektywie, móc praktycznie wykorzystać wyniki przedstawionych prac, konieczne jest dalsze ich prowadzenie z udziałem tworzyw odzyskanych, poużytkowych. Wymaga to jednak dodatkowych działań, m.in. stwierdzenia powtarzalności właściwości fizykochemicznych odzyskiwanego materiału, jego czystości, itp. Po wstępnym wyselekcjonowaniu, oczyszczeniu i rozdrobnieniu poszczególnych tworzyw przewiduje się przebadanie praktyczne otrzymywanych mieszanin, które mogą wystąpić statystycznie w ogólnej masie odpadu według wytycznych niniejszej rozprawy. Mieszanki tworzyw będą, podobnie jak w rozprawie, przetwarzane bez kompatybilizatorów.

LITERATURA

- [1] Ahn T.O., Nam B.U., Hong S.C., Jeong H.M., 1997. Tetramethylpolyarylate-Polyarylate Block Copolymer: Synthesis and Miscibility with Polyarylate and SAN. *Journal of Macromolecular Science B* 36(4), 429-440.
- [2] Ajji A., Utracki L.A., 1996. Interface and Compatibilisation of Polymer Blends. *Polymer Engineering and Science* 36(12), 1574-1585.
- [3] Ajji A., Utracki L.A., 1997. Compatibilisation of Polymer Blends. *Progress in Rubber and Plastics Technology* 13(3), 153-188.
- [4] An L., He D., Jing J., Ma R., Jiang Z., Kou X., 1996. Mechanical Properties and Miscibility Polyethersulphone/Phenoxy Blends. *Progress in Rubber and Plastics Technology* 59(12), 1843-1847.
- [5] Anonim, Mikroskopia sił atomowych. Separacja faz w nanowarstwach polimerowych.
WWW.if.uj.edu.pl/ZFCS/specjalizacja/lab/AFM_Instrukcja.pdf.
- [6] Anonim, Roztwór polimeru.
www.chem.uw.edu.pl/people/AMyslinski/Kaim/wyk_06.pdf
- [7] Bajer K., 2010. Analiza produkcji zakładów przetwórstwa tworzyw sztucznych w Polsce. Wyd. Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników Toruń.
- [8] Bastian M., 2001. Melting of Polymer Blends in Co-rotating Twin Screw Extruders. Part I: Experimental Investigations and Model. Part 1. *International Polymer Processing, A review* 16, 124-130.
- [9] Bates F.S., Rosedale J.H., Schulz M.F., Almdal K., 1997. Miscible Blend of PO and PO Block Copolymer. US Patent 5 654 364.
- [10] Bieliński M., 1992. Podstawy i badania podatności termoplastycznych tworzyw wtórnych na wybrane procesy przetwórstwa. Zesz. Nauk. ATR w Bydgoszcz, Rozprawy 48.
- [11] Bieliński M., 1998. Materiałowa i przetwórcza charakterystyka wybranych termoplastycznych tworzyw wtórnych. Zesz. Nauk. ATR w Bydgoszcz, Rozprawy 90.
- [12] Bong S.K., Chiba T., Inoue T., 1995. Phase Separation and Apparent Phase Dissolution During Cure Process of Thermoset/Thermoplast Blend. *Polymer* 36(1), 67-71.
- [13] Bong S.K., Nakamura G., Inoue T., 2001. Structure Development in the Phenolic Resin-Poly(Styrene-RAN-Acrylonitrile) Copolymer (SAN) Blends. *Journal of Applied Polymer Science* 4, 757-764.
- [14] Bousmina M., Aouina M., Chaudhry B., Guenette R., Bretas R.E.S., 2001. Rheology of Polymer Blends: Non-Linear Model for Viscoelastic Emulsions Undergoing High Deformation Flows. *Rheologica Acta* 40, 538-551.
- [15] Braun D., Fischer M., Hellmann G.P., 1996. Block-Graft Copolymers as Compatibilisers in Polymer Blends. *Polymer* 37(17), 3871-3877.
- [16] Brisson J., Cote P., 1996. Factors Affecting the Miscibility of Nylon-61/Nylon-6,6. *Macromolecules* 29(5), 1839-1841.

- [17] Bruggeman A., Tinnemans A.H.A., 1999. Influence of the Type of Polyhydroxyether on Mechanical Properties of PETP/Thermotropic Liquid Crystalline Polymer/Polyhydroxyether Blends. *Journal of Applied Polymer Science* 71(4), 1125-1131.
- [18] Bruggeman A., Tinnemans A.H.A., 1999. Reactive Blending of Poly(ethylene terephthalate) with a Liquid Crystalline Copolyester and Polyhydroxyether. *Journal of Applied Polymer Science* 71(7), 1107-1123.
- [19] Chen B.L., 1996. Polyolefin/Alkylactamide Composition. US Patent 5 541 245.
- [20] Chen W., Li X., Dong T., Jiang M., 1998. Spinodal Decomposition Induced by Crosslinking Reaction in a Binary Polymer Mixture. *Macromolecular Chemistry & Physics* 199(3), 327-333.
- [21] Cho C.G., Park T.H., Kim Y.S., 1997. Interfacial Enrichment of a Compatibilizing Graft Copolymer in a Partially Miscible Polymer Blend. *Polymer* 38(18), 4687-4896.
- [22] Cho J.W., White J.L., 1996. Melting and Blending in a Modular Co-rotating/Counter-rotating Twin-Screw Extruder. *International Polymer Processing* 11(1), 21-28.
- [23] Coleman M.M., Guigley K.S., Painter P.C., 1999. Prediction of Hydrogen Bonded Polymer Blend Phase Behaviour Using Equilibrium Constants Determined from Low Molar Mass Analogues. *Macromolecular Chemistry & Physics* 200(5), 1167-1173.
- [24] Collier M.C., Baird D.G., 1999. Separation of Thermotropic Liquid Crystalline Polymer From PP Composites. *Polymer Composites* 20(3), 423-435.
- [25] Conforti R.M., Barbari T.A., Pozo de Fernandes M.E., 1996. Enthalpy of Mixing for a Glassy Polymer Blend from Carbon Dioxide Sorption and Dilatation Measurements. *Macromolecules* 29(20), 6629-6633.
- [26] Cser F., Shanks R.A., 1998. Annealing of PP/PE Blends Near to the Melting Points in Temperature-Modulated DSC (TMDSC). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 54(2), 637-650.
- [27] Datta R.K., Poly M.B., Kumar S., 1995. Reactive Compatibilisation of PP and Nylon. *Polymer Plastics Technology and Engineering* 34(4), 551-560.
- [28] Dedeker K., Groeninckx G., 1998. Reactive Compatibilisation of A/(B/C) Polymer Blends. *Polymer* 39(21), 4993-5000.
- [29] Dedeker K., Groeninckx G., 1999. Reactive Compatibilization of the PA-6/PPO Blend by Means of Styrene-Maleic Anhydride Copolymer. *Journal of Applied Polymer Science* 73(6), 889-898.
- [30] Delamare L., Vergnes B., 1996. Computation of the morphological changes of a polymer blend along a twin-screw extruder. *Polymer Engineering and Science* 36, 1685-1693.
- [31] Doi M., Ohta T., 1991. Dynamics and Rheology of Complex Interfaces. *Journal of Chemical Physics* 95, 1242-1248.

- [32] Dong L., Basset D.C., Olley R.H., 1998. Nucleation and Isothermal Changes in Supercooling in a Partially Miscible PP/PE Blend. *Journal of Macromolecular Science B* 37(4), 527-542.
- [33] Eersels K.L.L., Groeninckx G., 1997. Thermal Analysis of Polyamide Blends as Obtained by Reactive Melt Extrusion. *Journal of Applied Polymer Science* 63(5), 573-580.
- [34] Eklind H., Schantz S., Maurer F.H.J., Jannasch P., Wesslen B., 1996. Characterization of the Interphase in Poly(2,6-Dimethyl-P-Phenylene Oxide)/PMMA Blends Compatibilised by Poly(Styrene-Graft-Ethylene Oxide). *Macromolecules* 29(3), 984-992.
- [35] Ermi B.D., Karim A., Douglas J.F., 1998. Formation and Dissolution of Phase-Separated Structures in Ultrathin Blend Films. *Journal of Polymer and Science* 36(1), 191-200.
- [36] Erukhimovich I., Govorun E.N., Litmanovich A.D., 1998. Stabilization of Polymer Blend Structure by Diblock Copolymers. *Macromolecular Theory & Simulation* 7(2), 233-239.
- [37] Eshelby J.D., 1957. The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems. *Macromolecular Theory & Simulation A* 241, 376-396.
- [38] Espuche E., Escoubes M., Pascault J.P., 1999. Transport Properties of Thermoplastic/Thermoset Blend. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 37(5), 473-483.
- [39] Flizikowski J., 1996. Rozdrabnianie tworzyw sztucznych. Wydawnictwa Uczelniane ATR Bydgoszcz.
- [40] Flizikowski J., 2011. Eco-usefulness of the grinding process. [W:] *Advanced Grinding*. Wyd. Fundacja Rozwoju Mechatroniki UTP Bydgoszcz, 11-40.
- [41] Foreman K.W., Freed K.F., 1997. Influence of Stiffness, Monomer Structure and Energetic Asymmetries on Polymer Blend Miscibilities: Application to Polyolefins. *Macromolecules* 30(23), 7279-7295.
- [42] Friedrich C., Schwarzwald C., Riemann R.E., 1996. Rheological and Thermodynamic Study of the Miscible Blend PS/Polycyclohexylmethacrylate. *Polymer* 37(2), 2499-2507.
- [43] Fuchs S., Langr M., 1995. Reprocessing of Mixed Polymers. *Kunststoffe Plast Europe* 85(1), 22-23.
- [44] Fukuda T., Fujimoto K., Tsujii Y., Miyamoto T., 1996. Orientation-dependent Interactions in Polymer Systems. VI. Effect of Segmental Orientation on Polymer Miscibility. *Macromolecules* 29(9), 3300-3302.
- [45] Gang Wu, Cuculo J.A., 1999. Structure and Property Studies of PET/2,6-PEN Melt-Blended Fibres. *Polymer* 40(4), 1011-1018.
- [46] Gonzalez-Nunez R., De Kee D., Favis B.D., 1996. Influence of Coalescence on the Morphology of the Minor Phase in Melt-Drawn Polyamide-6/HDPE Blends. *Polymer* 37(21), 4689-4693.

- [47] Grmela M., Ait-Kadi A., 1998. Rheology of Inhomogeneous Immiscible Blends. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 77, 191-199.
- [48] Haddout A., Villoutreix J., Villoutreix G., 1995. Polyarylamide/ Polypropylene Blends. Relation Between Rheology, Morphology and Injection Moulding. *International Polymer Processing* 10(1), 68-73.
- [49] Hale W., Keskkula H., Paul D.R., 1999. Effect of Crosslinking Reactions and Order of Mixing on Properties of Compatibilized PBT/ABS Blends. *Polymer* 40(13), 3665-3676.
- [50] Hanley S.J., Rafalko J.J., Steele K.A., Linstid H.C., Dolce T.J., Sperling L.H., 1999. Phase Separation in Semicrystalline Blends of PPS and PET. Part I. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 37(17), 3473-3485.
- [51] Henaut I., Vergnes B., Agassant J.F., Haudin J.M., 1998. Interaction in Binary and Ternary Polyolefins Blends. Effect of Processing on Mechanical Properties. *International Polymer Processing* 13(2), 199-208.
- [52] Herrmann-Schönherr O., Osan F., 1999. Polymer Alloy Blend or Composition and Shaped Article Obtained Therefrom. US Patent 5 863 986.
- [53] Hill M.J., Barnham P.J., 1997. Liquid-Liquid Phase Separation in Blends Containing Copolymers Produced Using Metallocene Catalysts. *Polymer* 38(22), 5595-6001.
- [54] Holsti-Mettinen R.M., Perttinen K.P., Seppälä J.V., Heino M.T., 1995. Oxygen Barrier Properties of Polypropylene/Polyamide-6 Blends. *Polymer* 36(9), 1551-1560.
- [55] Hsing-Lung C., Jenn C.H., Rong-Chung W., 1998. New Binary System Exhibiting Simultaneous Crystallization and Spinodal Decomposition. *Polymer* 39(24), 6067-6072.
- [56] Huneault M.A., Champagne M.F., Luciani A., 1996. Polymer Blend Mixing and Dispersion in the Kneading Section of a Twin-Screw Extruder. *Polymer* 37, 1694-1706.
- [57] Huneault M.A., Mighri F., Ko G.H., Watanabe F., 2001. Dispersion in High Viscosity PO Blends. *Polymer Engineering and Science* 41, 672-683.
- [58] Huneault M.A., Shi Z.H., Utracki L.A., 1995. Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part IV. *Polymer Engineering and Science* 35, 115-127.
- [59] Ignatov V.N., Carraro C., Tartari V., Pippa R., Scapin M., Pilati F., Berti C., Toselli M., Fiorini M., 1997. PET/PC Blends and Copolymers by One-Step Extrusion: 1. Chemical Structure and Physical Properties of 50/50 Blends. *Polymer* 38(1), 195-200.
- [60] Ishigawa S., 1995. Morphologies of Poly(Vinylcarbazole)-Polyisoprene Graft Copolymer and Blend. *Journal of Applied Polymer Science* 55(1), 125-129.

- [61] Jackson N.E., Tucker III C.L., 2002. A Deformation Model for Ellipsoidal Droplets with Interfacial Tension. Mat. konf. Polymer Processing Society - PPS-18, Guimares, Portugalia, referat 373.
- [62] Jeziórska R., 2005. Reaktywna kompatybilizacja mieszanin elastomer estrowy/PA 6 polietylenem niskiej gęstości funkcjonalizowanym oksazoliną. Polimery 50(4), 291-297.
- [63] Jeziórska R., 2010. Aktualne aspekty recyklingu materiałowego tworzyw polimerowych. [W:] Recykling i odzysk materiałów polimerowych. Materiały – Technologie – Utylizacja, red. A. Błędzki, Z. Tartakowski. Wyd. Uczelniane ZUT, Szczecin, 27-32.
- [64] Jin K.K., Hee H.L., Hye W.S., Chang D.H., 1998. Phase Behaviour and Rheology of PS/Poly(alpha-Methylstyrene) and PS/Poly(Vinyl Methylether) Blend Systems. Macromolecules 31(24), 8566-8578.
- [65] Jin K.K., Hye W.S., 1999. Rheological Properties of PS/PVME Blend Near the Critical Region and in the Homogeneous Region. Polymer 40(24), 6789-6801.
- [66] Jin K.K., Hye W.S., Yongbok L., Jinhwan K., 1999. Effect of Phase-Separated Morphology on the Rheological Properties of PS/PVME Blend. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition 37(9), 889-906.
- [67] Jonghan C., Soonho L., Junkyung K., Chul-Rim C., 1999. Studies of an Epoxy-Compatibilized PPS/PC Blend. Polymer 38(17), 4401-4406.
- [68] Jurkowski B., Jurkowska B., 1995. Sporządzanie kompozycji polimerowych. Wyd. WNT Warszawa.
- [69] Kap J.K., Dae S.H., Tripathy A.R., Kyu T., Kyung H., 1999. Toughening and Phase Separation Behaviour of Nylon 6-PEG Block Copolymers and In Situ Nylon 6-PEG Blend via In Situ Anionic Polymerization. Journal of Applied Polymer Science 73(7), 1285-1303.
- [70] Karim A., Douglas J.F., Satija S.K., Han C., Goyette R.J., 1999. Frustrated Coalescence in a Chemically Reactive Polymer Blend Film. Macromolecules 32(4), 1119-1127.
- [71] Kataoka K., Urakawa O., Nishioka H., Qui Tran-Cong, 1998. Directional Phase Separation of Binary Polymer Blends Driven by Photo-Crosslinking with Linearly Polarised Light. Macromolecules 31(25), 8809-8816.
- [72] Kawazoe N., Imagawa A., Tamai T., Tran-Cong Q., 1998. Photocrosslinking Kinetics of Polymer Blends Undergoing Spinodal Decomposition Process. Journal of Applied Polymer Science 67(5), 885-895.
- [73] Kayano Y., Keskkula H., Paul D.R., 1998. Fracture Behaviour of PC Blends with a Core-Shell Impact Modifier. Polymer 39(4), 821-834.
- [74] Khait K., Carr S.H. (red.) 2001. Solid-State Shear Pulverization. Technomic Publishing Company Inc. Lancaster, PA, USA.
- [75] Khakhar D.V., Ottino J.M., 1986. Deformation and Breakup of Slender Drops in Linear Flows. Journal of Fluid Mechanics 166, 265-285.

- [76] Kijęński J., Rejewski P., 2008. Analiza dostępności surowcowej odpadów polimerowych dla procesu recyklingu. [W:] Recykling i odzysk materiałów polimerowych. Materiały – Technologie – Utylizacja, red. A. Błędzki, Z. Tartakowski. Wyd. ZUT Szczecin 45-50.
- [77] Kim S., Kim J.K., Park C.E., 1997. Effect of Molecular Architecture of In-Situ Reactive Compatibiliser on the Morphology and Interfacial Activity of an Immiscible PO/PS Blend. *Polymer* 38(8), 1809-1815.
- [78] Konieczka R., 1996. Podstawy mechanicznych procesów recykulacji folii z polietylenu małej gęstości. *Zesz. Nauk. ATR w Bydgoszczy, Rozprawy* 74.
- [79] Kornetka Z.W., 1987. Rola środków łączących i sprzęgających w układzie napelniając – polimer. *Polimery* 32(2), 104.
- [80] Korzeniowski A., Foltynowicz Z., 2001. Logistyczne aspekty recyklingu tworzyw sztucznych. *Mat. konf. I Środkowoeuropejska Konferencja: Recykling Materiałów Polimerowych Nauka – Przemysł*, Szczecin, 9-13.
- [81] Królikowski B., 2005. Wytlaczanie dwuślimakowe współbieżne binarnych kompozycji polimerowych. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 44(3s), 43-46.
- [82] Królikowski B., 2008. Wpływ rozdrabniania poliolefin na zmianę wartości niektórych parametrów. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 47(5), 40-42.
- [83] Królikowski B., 2009. Selected Physical – Chemical Properties of Selected Polymer Blends. *Mat. konf. 8th International Conference – APT–09*, Katowice, referat 34.
- [84] Królikowski B., 2010. Właściwości wybranych kompozytów polimerowych przetwarzanych w warunkach symulowanego recyklingu. [W:] Recykling i odzysk materiałów polimerowych: Materiały – Technologie – Utylizacja, red. A. Błędzki, Z. Tartakowski, Wyd. ZUT Szczecin, 65-68.
- [85] Królikowski B., 2010. Wpływ konfiguracji ślimaków wytłaczarki typu W2W na niektóre właściwości polimerów w symulowanym procesie recyklingu. *Przetwórstwo Tworzyw* 3, 105-114.
- [86] Królikowski B., 2010. Wpływ konfiguracji ślimaków wytłaczarki typu W2W na niektóre właściwości polimerów w symulowanym procesie recyklingu. *Część 2. Przetwórstwo Tworzyw* 6, 315-326.
- [87] Królikowski B., 2011. Badania nowych kompozycji polimerowych z tworzyw termoplastycznych otrzymanych w wytłaczarkach dwuślimakowych współbieżnych. *Wyd. Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników Toruń*.
- [88] Królikowski B., Zimniak J., 2009. Einfluss des Zerkleinerungsprocesses auf die gewählten Eigenschaften des PE und PP. *Mat. konf. Technomer 2009*, 21. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren, Chemnitz, Niemcy, referat ETP 18.
- [89] Kwang J.C., Gi H.L., Sang Jun Ahn, Kyung H.S., Il K., Han M.J., 1996. Compatibilising Effect of PC/ABS Blend. *Journal of Applied Polymer Science* 59(3), 557-560.

- [90] Lavery J.J., Bullach R.L., Ellis T.S., McMinn T.E., 1996. Recycling Mixtures of a Automotive Thermoplastics: PC, PMMA and ABS. *Polymer Recycling* 2(3), 159-171.
- [91] Lee S.H., White J.L., 1998. Modeling Flow and Fusion of Mixtures/ Blends of Polymer Pellets and a Low Viscosity Phase in a Modular Co-rotating Twin Screw Extruder. *Polymer Recycling* 13, 247-261.
- [92] Li H.L., Ujihira Y., Nanasawa A., Jean Y.C., 1999. Estimation of Free Volume in PA/PPE Blend Probed by the Positron Annihilation Lifetime Technique. *Polymer* 40(2), 349-355.
- [93] Li X., Chen M., Huang Y., Cong G., 1999. In Situ Generation of Polyamide 6 Fibrils in PP Processed with a Single-Screw Extruder. *Polymer Engineering and Science* 39(5), 881-886.
- [94] Lin J.S., Sheu E.Y., Jois Y.H.R., 1995. Effect of Extruder Temperature and Malleated Polypropylene /Nylon-6,6 Blend. *Polymer Engineering and Science* 55(5), 655-666.
- [95] Liu L.Z., Chu B., Penning J.P., St. John Manley R., 1997. Time-Resolved Synchrotron SAXS Study of Crystallisation in a Miscible Blend of PVDF and Polybutylene Adipate. *Journal of Macromolecular Science B* 37(4), 485-499.
- [96] Liu X., Bertilsson H., 1999. Recycling of ABS and ABS/PC Blends. *Journal of Applied Polymer Science* 745(3), 510-515.
- [97] Luciani A., Champagne M.F., Utracki L.A., 1996. Interfacial Tension in Polymer Blends. Part. I. Part II. *Polymer Networks & Blends* 6, 41-62.
- [98] Luciani A., Utracki L.A., 1996. Extensional Flow Mixer, EFM. *International Polymer Processing* 11(4), 299-309.
- [99] Machiels A.G.C., Denys K.F.J., Van Dam J., Posthuma de Boer A., 1997. Effect of Processing History on the Morphology and Properties of PP/Thermotropic Liquid Crystalline Polymer Blends. *Polymer Engineering and Science* 37(1), 59-72.
- [100] Maffettone P.L., Minale M., 1998. Equation of Change for Ellipsoidal Drops in Viscous Flow. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 78, 227-241.
- [101] Maiti P., Nandi A.K., 1995. Influence of Chain Structure on the Miscibility of the PVDF with Poly(Methyl Acrylate). *Macromolecules* 28(25), 8511-8516.
- [102] Manas Zloczower J., Tadmor Z. (red.), 1994. *Mixing and Compounding of Polymers*. Wyd. Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, New York.
- [103] Maranas J.K., Mondello M., Grest G.S., Kumar S.K., Debenedetti P.G., Graessley W.W., 1998. Hydrocarbon Polymers. II. Pair Distribution Functions and the Regularity of Mixing. *Macromolecules* 31(20), 6998-7002.
- [104] Marr D.W.M., 1995. Neutron Scattering Studies of a Semicrystalline Homopolymer and Copolymer Blend. *Macromolecules* 28(25), 8470-8476.

- [105] Matsumura S., Ito T., Myioshi T., 1995. PA/Aliphatic Polyester Block Copolymer. Process for the Production Thereof and Blend Containing the Same. US Patent 5 446 109.
- [106] Minick J., Moet A., Baer E., 1995. Morphology of HDPE/LDPE Blends with Different Thermal Histories. *Polymer* 36(10), 1923-1932.
- [107] Mroziński A., 2009. Recykling tworzyw sztucznych w Polsce. www.topgran.utp.pl/pdfy/Recykling
- [108] Narkis M., Rozenzweig N. (red.). 1995. *Polymer Powder Technology*. John Wiley & Sons New York.
- [109] Nguyen X.Q., Utracki L.A., 1995. Mixtures of Polymers. US Patent 5 451 106.
- [110] Nose T., 1996. Interfacial Tension of a Demixed A/B Polymer Blend with A/B Diblock Copolymer Near the Critical Point. *Macromolecular Symposia* 106, 261-274.
- [111] Ohlsson B., Hassander H., Tornell B., 1998. Effect of Mixing Procedure on the Morphology and Properties of Compatibilized PP/PA Blends. *Polymer* 39(20), 4715-4721.
- [112] Oslanec R., Genzer J., Faldi A., Composto R.J., Garrett P.D., 1999. Surface Enrichment in a Miscible Random Copolymer Blend: Influence of Polydispersity and Architecture. *Macromolecules* 32(12), 4998-4105.
- [113] Papanathanasou T.D., Higgins J.S., Soontaranum W., 1998. Experimental Study of Polymer Blend in Twin-Screw Extruders. *Polymers & Polymer Composites* 6(4), 223-227.
- [114] Pendyala V.N.S., Xavier S.F., 1997. Prediction of a Synergistic Blend Composition Range Based on Polymer-Solvent Interactions. *Polymer* 38(14), 3565-3572.
- [115] Pham H.T., Carriere C.J., 1997. The Effect of Temperature on the Interfacial Tension on PC/PE Blends. *Polymer Engineering and Science* 37, 636-639.
- [116] Potente H., Bastian M., Bergemann K., Senge M., Scheel G., Winkelmann Th., 2001. Melting of Polymer Blends in Co-rotating Twin-Screw Extruder. Part III. *International Polymer Processing* 16, 143-150.
- [117] Potente H., Bastian M., Flecke J., Schramm D., 2001. Melting of Polymer Blends in Co-rotating Twin Screw Extruders. *International Polymer Processing* 16, 131-142.
- [118] Potluri R., Todd D., Gogos C., 2002. Mixing Immiscible Blends in an Intermeshing Counter-Rotating Twin-Screw Extruder. *Mat. konf. Polymer Processing Society - PPS-18*, Guimares, Portugalia, referat 018.
- [119] Przygocki W., Włochowicz A., 2001. *Fizyka polimerów*. Wyd. PWN Warszawa.
- [120] Rabeony M., Lohse D.J., Garner R.T., Han S.J., Graessley W.W., Migler K.B., 1998. Effect of Pressure on Polymer Blend Miscibility: a Temperature-Pressure Superposition. *Macromolecules* 31(19), 6511-6514.

- [121] Rajulu A.V., Reddy R.L., Raghavendra S.M., Ahmed S.A., 1999. Miscibility of PVC/PMMA Blend by the Ultrasonic and Refractive Index Method. *European Polymer Journal* 35(6), 1183-1186.
- [122] Rana D., Kyucheol Cho, Taewoo Woo, Lee B.H., Soonja Choe, 1999. Blends Ethylene 1-Octene Copolymer Synthesized by Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts. Part I. *Journal of Applied Polymer Science* 74(5), 1169-1177.
- [123] Riedl B., 1998. Recycled Injection-Molded and Fibre Reinforced PE/PP. *Macromolecular Symposia*, 135, 121-128.
- [124] Rosłaniec Z., 1993. Układy polimerowe o właściwościach elastoplastycznych. *Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej*.
- [125] Sano H., 1998. Regularly Phase-Separated Structure in an Injection-Moulded Blend of Isotactic PP and HDPE. *Polymer* 39(21), 5265-5267.
- [126] Schellenberg J., 1997. Properties of PE/Polydimethylphenylene Ether/PS System in the Presence of SEPS Block Copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* 64(9), 1835-1842.
- [127] Schellenberg J., Wagner B., 1998. Thermal Behaviour of Blends of HDPE with Long-Chain Branched HBPE. *Journal of Applied Polymer Science* 52(2), 275-292.
- [128] Seadan M., Lambla M., Narkis M., Siegman A., Tzur A., 1995. Interfacial Reciprocal Grafting by Free Radical Reactions in Polymer Blends. *Polymers for Advanced Technologies* 6(11), 679-687.
- [129] Seok-Ho H., Jae C.J., Sang-Won Lee, 1998. Crystallinity and Thermal Characterization of P(HB-HV)/PVC Blend. *European Polymer Journal* 34(7), 949-953.
- [130] Seong H.K., Seong W.K., Jae K.P., Yun H.P., 1998. Effect of Composition and Molecular Structure on the LC Phase of PHB-PEN-PET Ternary Blend. *Journal of Applied Polymer Science* 70(6), 1065-1073.
- [131] Seves A., Betrame P.L., Bergamasco L., 1998. Morphology and Thermal Behaviour of Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate)/Starch Valerate Blends. *Angewandte Makromolekulare Chemie* 260, 65-70.
- [132] Sikora J.W., 2008. Selected Problems of Polymer Extrusion. *Wydawnictwo Naukowe WNGB Lublin*, 15-16.
- [133] Sikora R., (red.) 2006. *Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych. Podstawy logiczne, formalne i terminologiczne*, Wyd. Politechniki Lubelskiej Lublin, 25-53.
- [134] Soon Man Hong, Seung Sang Hwang, Yongsok Seo, In Jae Chung, Kwang Ung Kim, 1997. Reactive Extrusion of In-Situ Composite Based on PETP and LCP Blends. *Polymer Engineering and Science* 37(3), 646-652.
- [135] Sperling L.H., 1981. *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*. wyd. Plenum Press, USA, Chapter 1.

- [136] Stasiak A., 2007. Wpływ konstrukcji segmentów ślimaków wytłaczarek dwuślimakowych na charakterystykę procesu wytłaczania. XII Profesorskie Warsztaty Naukowe – Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych, Toruń – Bachotek, Wyd. UMK, Toruń.
- [137] Stasiak J., 2007. Wytłaczanie tworzyw polimerowych. Zagadnienia wybrane. Wydawnictwa Uczelniane UTP w Bydgoszczy, 156.
- [138] Stasiak J., Gołębiewski J., 2003. Wpływ warunków procesu wytłaczania dwuślimakowego współbieżnego układów na właściwości polipropylenu modyfikowanego napelniającami nieorganicznymi. *Przemysł Chemiczny* 8/9, 962-965.
- [139] Sterzyński T., Jakubowska P., Królikowski B., 2008. The Properties of Polyolefins Modified with PET Powder. *Journal of Applied Polymer Science* 109 1993-1999.
- [140] Stone A.H., Bentley B.J., Leal G.L., 1986. An Experimental Study of Transient Effects in the Breakup of Viscous Drops. *Journal of Fluid Mechanics* 173, 131-140.
- [141] St-Pierre N., Favis B.D., Ramsay B.A., Ramsay J.A., 1997. Processing and Characterisation of Thermoplastic Starch/Polyethylene Blends. *Polymer* 38(3), 647-655.
- [142] Stricker F., Maier R.D., Mulhaupt R., 1998. Influence of Metallocene-Based LLDPE on PP Compounds in the Presence of SEBS and Talcum. *Angewandte Makromolekulare Chemie* 256, 95-99.
- [143] Szewczyk P., 2001. Nanotechnologia wzbudza duże nadzieje. Przyszłość jest już w drodze. *Plastics Review* 11, 12-14.
- [144] Świerż-Motysia B., Jeziórska R., Szadkowska A., 2009. Termoplastyczne mieszaniny polimerowe na bazie surowców odnawialnych pochodzenia roślinnego. *Czasopismo Techniczne – Mechanika*. Wyd. Politechniki Krakowskiej 106(3), 337-341.
- [145] Taylor G.I., 1932. The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid. *Proceedings of Royal Society (London) A* 138, 41-48.
- [146] Tjong S.C., Xu Y., Meng Y.Z., 1999. Compatibility and Degradation of Blends of Poly(Caprolactone)-Polyethylene Glycol) Block Copolymer and PP. *Polymer* 40(13), 3703-3710.
- [147] Tredici A., Pecchini R., Sliepcevich A., Morbidelli M., 1998. Polymer Blends By Self-Propagating Frontal Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* 70(13), 2795-2702.
- [148] Utracki L.A. (red.) 1989. *Polymer Alloys and Blends*, Carl Hanser Verlag München.
- [149] Utracki L.A. (red.) 1998. *Commercial Polymer Blends*. Wyd. Chapman & Hall London.
- [150] Utracki L.A. (red.), 2000. *Polymer Blends*. Review Reports 11(3), Wyd. Rapra Wielka Brytania, 3-5.

- [151] Utracki L.A., Shi Z.H., 1992. Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part I. Part II. Part III. *Polymer Engineering and Science* 32, 1824-1856.
- [152] Van de Grampel H.T. (red.). 1992. *Blends and Alloys of Engineering Thermoplastics*. Review Reports 5(1), Wyd. Rapra Wielka Brytania, 9-12.
- [153] White J.L., Lohse D.J., 1999. Spin Diffusion Analysis of Miscibility in an Anomalous Non-Polar Blend. *Macromolecules* 32(3), 958-960.
- [154] Wiff D.R., Weinert R.J., 1998. Blending Thermotropic Liquid Crystal and Thermoplastic Polymers for Micro-Reinforcement. *Polymer* 39(21), 5069-5073.
- [155] Wilczyński K., Szymaniak Z., Nastaj A. 2002. Development of Morphology in a Single-Screw Extrusion of Polymers. *Mat. konf. Polymer Processing Society - PPS-18*, Guimares, Portugalia, referat 180.
- [156] Wildes G., Keskkula H., Paul D.R., 1999. Coalescence in PC/SAN: Effect of Reactive Compatibilization and Matrix Phase Viscosity. *Polymer* 40(20), 5609-5621.
- [157] Woo E.M., Yau S.N., 1998. Two-Stage Crystallisation Kinetics Modeling of a Miscible Blend System Containing Crystallisable PBT. *Polymer Engineering and Science* 38(4), 583-589.
- [158] Wu S.: (red.). 1982. *Polymer Interface and Adhesion*. Wyd. M. Dekker, New York.
- [159] Yang L.Y., Smith T.G., Bigio D., 1997. Blend Morphology of LLDPE and PS in a Non-Intermeshing Twin-Screw Extruder. *International Polymer Processing* 12(1), 11-18.
- [160] Zawistowski H., Zięba S., 1995. *Ustawianie procesu wtrysku*. Wyd. WEMA Warszawa.
- [161] Zhang X., Yin Z., Yin J., 1996. Phase Inversion and Morphology of Nylon 1010/PP Blends. *Journal of Applied Polymer Science* 62(6), 893-901.
- [162] Zimniak J., 2004. *Analyse von Grundprozessen der Aufbereitung von Kompositwerkstoffen aus gewählten Kunststoff- und Gummiabfällen*. Dissertation zur Erlangung des akademischen „Grades Dr.-Ing. habilitatus“, TU Chemnitz, <http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2004/0177>.
- [163] Żenkiewicz M., Richert J., 2008. Effects of nanofillers and sample dimensions on the mechanical properties of injection moulded polylactide nanocomposites. *Polimery* 53, 591-594.
- [164] Żenkiewicz M., Richert J., 2008. Influence of polymer samples preparation procedure on their mechanical properties. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 26(2), 155-158.
- [165] Żenkiewicz M., Richert J., 2008. Permeability of polylactide nanocomposite films for water vapour, oxygen, and carbon dioxide. *Polymer Testing* 27, 835-840.

- [166] Żenkiewicz M., Richert J., 2008. Wpływ niektórych składników dodatkowych na udarność nanokompozytów polilaktydowych. *Przemysł Chemiczny* 87(8), 864-867.
- [167] Żenkiewicz M., Richert J., Rytlewski J., Moraczewski K., Stepczyńska M., Karasiewicz T., 2009. Characterization of multi-extruded polylactide. *Polymer Testing* 87(8), 412-418.
- [168] Żenkiewicz M., , Rytlewski J., Moraczewski K., Stepczyńska M., Karasiewicz T., Richert J., Ostrowicki W., 2009. Effect of multiple injection moulding on some properties of PC. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 37(2), 94-101.

WYTŁACZARKI DWUŚLIMAKOWE WSPÓLBIEŻNE W KONSTYTUOWANIU MIESZANIN Z TWORZYW POLIMEROWYCH WTÓRNYCH

Streszczenie

W pracy starano się określić możliwości praktycznego wykorzystania mieszanin tworzyw polimerowych wtórnych, które potencjalnie znajdować się mogą w globalnym odpadzie tworzyw użytkowych w kraju, a więc PE, PP, PS, PET, PVC. Założono, że w celach badawczych tworzywa te przetwarzane będą w odpowiednich mieszaninach binarnych, bez środków kompatybilizujących, przy zastosowaniu maszyny przetwórczej o odpowiedniej konstrukcji. Praca w swym założeniu dotyczy przede wszystkim recyklingu tworzyw wtórnych, więc aby uzyskać niczym nie zakłócony obraz faktycznego wpływu operacji mechanicznego przetwarzania dwuślimakowego na właściwości konstytuowanych mieszanin polimerowych z tworzyw wtórnych, badania prowadzono na tworzywach pierwotnych.

W pracy zastosowano laboratoryjną wytłaczarkę dwuślimakową wyposażoną w modułowy układ ślimaków składający się z 30 segmentów. Do prób wybrano dwie konfiguracje segmentów o przeciwnie względem siebie działających funkcjach dyspersyjno-dystrybucyjnych.

Tworzywa jak i ich mieszaniny przetwarzano w warunkach symulujących rzeczywisty recykling. Otrzymane mieszaniny tworzyw poddano badaniom strukturalnym, mechanicznym, termicznym i reologicznym. Stwierdzono, że przetwarzane tworzywa jak i ich mieszaniny wykazują zmiany w strukturze wewnętrznej w stosunku do polimerów pierwotnych. Zmiany te identyfikowano za pomocą metod termicznych DSC i TGA oraz strukturalnych FTIR i SEM.

Przebadane tworzywa jak i wszystkie ich mieszaniny zachowują pod względem mechanicznym wartości parametrów w korzystnych zakresach. Mogą być one dobrze przetwarzać metodą wytłaczania, a także wtryskiwania i charakteryzują się wartościami parametrów pośrednimi pomiędzy tymi dla osnowy polimerowej i fazy rozproszonej.

Stosowanie binarnych mieszanin tworzywowych, przetwarzanych w maszynach o specyficznych właściwościach homogenizujących, bez środków kompatybilizujących, szczególnie w przypadku tworzyw wtórnych, może przyczynić się do otrzymywania materiałów użytkowych o nowej jakości, bez zwiększania kosztów dotychczas stosowanego, klasycznego recyklingu.

CO-ROTATING TWIN-SCREW EXTRUDERS IN CONSTITUTING BLENDS CONSISTING OF POST – CONSUMER POLYMERS

Summary

The idea of this work was to determine the possibilities of practical use of binary blends of thermoplastics, that may potentially be found in global wastes of post-consumer plastics in Poland. The assumption made was to check the problem of binary blends without any compatibilizers, using the processing machine of special performance. The work was intended for processing recycled polymers, however, to get the real influence of mechanical processing of co-rotating twin-screw extrusion on physical-chemical properties of those compositions the investigation has been carried out using the primary polymers in lab conditions.

The processing machine that has been applied in this work was co-rotating twin-screw extruder provided with a modular plasticizing system of the screws consisting of 30 segments. Two segment configurations have been chosen in the investigation of distributive – dispersive functions acting in opposite way to each other.

The polymers and their blends were processed in conditions simulating the real recycling procedure. The obtained blends were subjected to structural, mechanical, thermal and rheological investigation. The processed polymers and their blends show changes in internal structure compared to primary ones. The changes have been identified by thermal (DSC and TGA) and structural methods (FTIR and SEM).

From the mechanical point of view all compositions keep their parameter values in advantageous range. They may be processed by extrusion or injection molding showing the parameter values generally between those for matrix and minor phase.

The practical use of binary compositions processed by special extruders performing extraordinary homogenizing feature, without compatibilizers, especially for recycled plastics may contribute to manufacturing of materials of new quality without enhancing the costs of classic recycling.