

HETEROĢĒNU SISTĒMU PET/PE FIZIKĀLO ĪPAĪBU ĒRTĪJUMI

R. Merijs Meri, I. Jablonskis, J. Zicāns, RTU, Polimērmateriālu institūts
A.K. Bledzky, Institut für Werkstofftechnik, Universität Gh Kassel

Polietilēns (PE) un polietilēntereftalāts (PET) veido nozīmīgu sadzīves atkritumu daļu kopā sastādot 66 % no ikgadēji deponētajiem polimēratkritumiem. Pie tam, bieži vien abi polimēri atkritumu plūsmā atrodas kopā un tos ir grūti atdalīt vienu no otra. Tādēļ aktuāla ir maisījumu uz šo komponentu bāzes veidošana un izpēte.

Ievads

Polimērmaisījumi ir no vismaz diviem makromolekulāriem savienojumiem sastāvošas sistēmas, kurās katra komponenta procentuālais saturs nav mazāks par 2 %. Polimērmaisījumus veido lai samazinātu materiālu patēriumu, paplašinātu materiālu pielietojamības sfēru, izveidotu materiālus ar vēlamu īpašību kopumu, un izmantotu uzkrājušos atkritumus. Materiālu pielietojamības sfēras paplašināšanas ideja principā balstās uz maisījumā ietilpstošo komponentu noteiktu īpašību kombināciju. Tā, piemēram, maisījumu uz poliesteru un poliolefīnu bāzes veidošanu nosaka PET mehāniskā stiprība, lielā īmiskā un termiskā izturība no vienas puses, un PE labā pārstrādājamība un zemais mitruma absorbcijas koeficients no otras puses. Pie tam, pievienojot pamatmateriālam (piemēram PET) lētāku komponentu (piemēram PE) ievērojami samazinās materiāla patēriums. Izņemot šim nolūkam reciklētos materiālus ekonomiskā ieguvuma efekts ir vēl lielāks. Pie tam apkārtējā vide tiek atslēgta no polimēratkritumu piesārņojuma. Līdz ar to ir skaidrs, ka polimērmaisījumu veidošana ir ļoti aktuāla ne tikai no zinātniskās novitātes, bet arī no praktiskās pielietojamības viedokļa.

Eksperimentālā daļa

Maisījumu iegūšana. Maisījumus ieguva divgliemeņu ekstrūderī mainot abu heteroģēno maisījuma komponentu proporcionālās attiecības plašā sastāvu diapazonā, t.i., 0, 10, 30, 50, 70, 90, 100 masas % PET (PE). Stienīdu un lāpstiņveida formas paraugus attiecīgi triecienizturības un stiepes mērījumiem ieguva ar laboratorijas tipa liešanas mašīnu 250 °C temperatūrā.

Stiepes stiprība. Maisījumu un sistēmu tīro komponentu stiepes īpašības noteica ar UTS 100 universālo testēšanas iekārtu saskaņā ar EN ISO 527 pie deformācijas ātruma 50 mm/min. Mērījumu kļūda nepārsniedza 10 %.

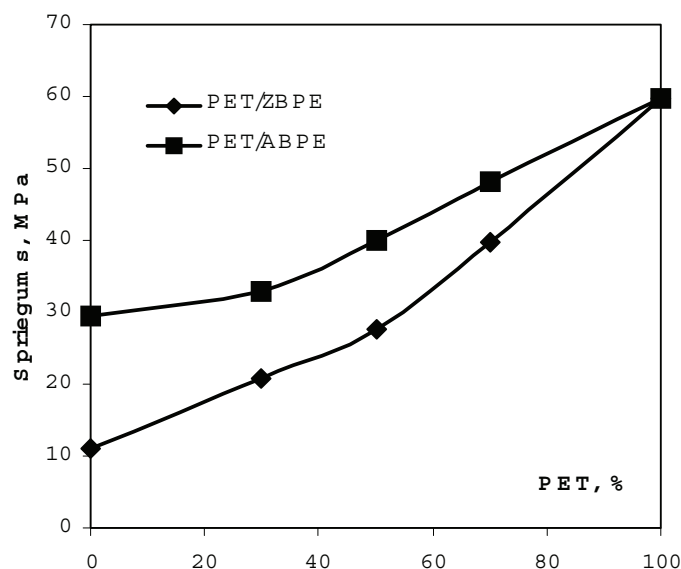
Triecienizturība. Triecienizturību pēc Ēarpē bez iegriezuma noteica ar Zwick 24 materiālu pārbaudes iekārtu saskaņā ar EN ISO 179. Paraugu sagraušanai izmantoja 2 J āmuru ar 2 mm rādiusu un 30 ° ass leņī. Paraugus atdzesēja šķidrā slāpekļā līdz -40 °C temperatūrai. Mērījumu kļūda nepārsniedza 10 %.

Kalorimetrija. Ētāmo polimērsistēmu un atsevišķu heteroģēno komponentu fāzu pārejas noteica ar Mettler diferenciālo skanējošo kalorimetru TA 4000. Mērījumos izmantoja paraugus ar masu ap 10 mg, uzsildot no 25 līdz 300 °C temperatūrai slāpekļa atmosfērā. Sildīšanas ātrums - 10 °C/min. Noteica sekojošus kušanas parametrus: kušanas temperatūru un kristāliskuma pakāpi.

Rezultāti un to izvērtējums

Ievērojot, ka jaunu materiālu iegūšana parasti nav pašmērķis, liela nozīme piešķirama potenciālajam pielietojumam. Līdz ar to aktuāla ir materiālu īpašību noteikšana. Pētāmo maisījumu PET/ABPE un PET/ZBPE stiepes spriegums parādīts attēlā 1.

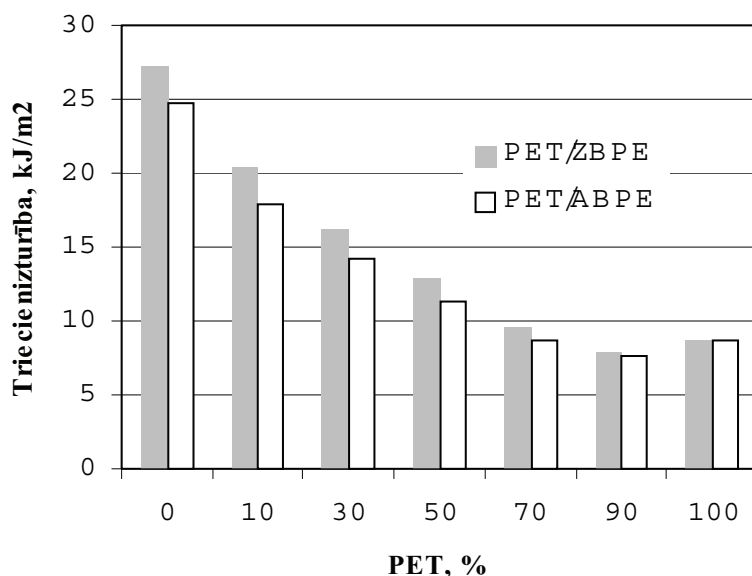
Redzams, ka maisījumu stiepes spriegums pieaug līdz ar PET procentuālo daudzumu. Bez tam abu pētāmo maisījumu sprieguma-sastāva līknēs nosacīti var izšķirt divus stiepes sagraušanas sprieguma izmaiņu apgabalus: lēzenā un straujā pieauguma zonu. Vispirms līdz 30 PET masas % notiek relatīvi neliela sistēmas PET/ABPE stiepes robežsprieguma skaitliskās vērtības palielināšanās no 29,6 līdz 32,8 MPa. Pēc tam novērojama strauja (gandrīz divkārtīga) stiepes sagraušanas robežsprieguma palielināšanās līdz pat 59,8 MPa. Iepriekš minēto lielā mērā var attiecināt arī uz sistēmu PET/ZBPE, tikai šajā gadījumā robežsprieguma straujā un lēzenā pieauguma zonas ir mazāk izteiktas. Redzams, ka abu maisījumu eksperimentālās sprieguma-satura līknes atrodas zem attiecīgajām aditīvajām līknēm. Tas acīmredzot izskaidrojams ar abu maisījuma komponentu savstarpējo nesavietojamību.



Att. 1. Kompozīciju PET/ZBPE un PET/ABPE stiepes

Sistēmu PET/ABPE un PET/ZBPE triecienizturība, palielinoties PET daudzumam maisījumā, samazinās pēc eksponenciālas likumsakarības, kas visumā ir raksturīga nesavietotām polimērsistēmām un diezgan plaši pieminēta arī dažādu bināru sistēmu uz PET bāzes pētījumos. Šāda triecienizturības samazināšanās ir loģiska, zinot pētāmo maisījumu veidojošo tīro materiālu dabu, t.i., PET trauslumu un augsto sagraušanas robežspriegumu un ZBPE un ABPE lokanību un lielo relatīvo pagarinājumu. Aplūkojot sistēmas PET/ABPE triecienizturības-sastāva līkni (att.2.) redzams, ka pie maza un vidēja PET satura maisījumā notiek strauja sistēmas triecienizturības samazināšanās, ko nomaina lēzenāks posms, kas raksturīgs sistēmām ar PET matricu. Šāds līknes raksturs acīmredzot izskaidrojams ar to, ka PET dispersās fāzes daļiņas kalpo par sprieguma koncentratoriem, tādējādi izraisot mikroplaisu veidošanos, kuras pēc plaisu iniciēšanās un izplatīšanās teorijas, veicina makroplaisu veidošanos, kas gala rezultātā noved pie

triecienizturības samazināšanās. Ar PET bagātajā maisījumā saturā apgabalā dispersajā fāzē esošās poliolefīna daļiņas, kā maisījuma elastīgākā fāze, uzrāda stiprinošu iedarbību ar kuru izskaidrojams pētāmo bināri heterogēno maisījumu triecienizturības neliels pieaugums intervālā no 70 - 100 PET masas %. Līdzīgu triecienizturības-sastāva līknes raksturainu parāda arī binārā sistēma PET/ZBPE. Tomēr atšķirībā no sistēmas PET/ABPE triecienizturība ar poliolefīnu bagātajā maisījuma saturā apgabalā nobīdīta augstāku skaitlisko vērtību virzienā, kas neapšaubāmi izskaidrojams ar ZBPE lielāko elastīgumu.



Att. 2. Kompozīciju PET/ABPE un PET/ZBPE triecienizturība

Tabulā 1 attēlotas PET un PE kušanas temperatūras un kristāliskuma pakāpes. Kā redzams no tabulas datiem, palielinoties PET saturam maisījumā, notiek PE kušanas pīķu nobīde zemāku temperatūru virzienā (kopumā PE kušanas pīķu maksimālās temperatūras izmainās 3 % robežās). Šāda nobīde visdrīzāk izskaidrojama vai nu ar to, ka PET kaut kādā specifiskā veidā veicina PE kušanu, vai arī ar PE frakcijas sakārtotības samazināšanos, jo kā zināms šādi mazsakārtoti veidojumi raksturojas ar zemāku kušanas temperatūru. Šo pieņēmumu apstiprina arī kušanas sākuma un beigu temperatūru intervāla nobīde zemāku temperatūru virzienā. PE komponentes kušanas intervāla sašaurināšanās, pieaugot PET daudzumam maisījumā, savukārt liecina par mazāku PE frakcijas molekulas sadalījumu, kas acīmredzot notiek uz sakārtotāko PE molekulāro struktūru sagraušanas rēķina PET dispersās fāzes iedarbības rezultātā. Iepriekš minēto pilnā mērā var attiecināt arī uz sistēmas PET/ZBPE poliolefīna komponentes termisko pārvērtību fluktuācijām, kuras pašas par sevi norisinās pie zemākām temperatūrām.

PET kušanas pīķi, pieaugot šī polimēra daudzumam maisījumā, nobīdās augstāku temperatūru virzienā (kopumā PET kušanas pīķu maksimālās temperatūras izmainās 1,5 % robežās). Maisījumu PET/PE PET komponentes kušanas temperatūru palielināšanos, salīdzinot ar tīro komponenti, iespējams izskaidrot ar to, ka siltuma pārnese uz PET daļiņām poliolefīna izkusušajā fāzē ir ievērojami apgrūtināta. Savukārt PET frakcijas kušanas temperatūras

pieaugumu attiecībā pret šī polimēra daudzuma palielināšanos maisījumā iespējams izskaidrot ar lielāku kristāliskuma pakāpes pieaugumu. Palielinoties PET daudzumam maisījumā, palielinās arī pētāmo sistēmu PET komponentes kušanas temperatūru intervāls, kas iespējams norāda uz specifisku PE iedarbību uz PET morfoloģiju, kā rezultātā pieaug sakārtotāko struktūru īpatsvars, ko netieši apstiprina kā kristāliskuma pakāpes pieaugums, tā arī temperatūru nobīde augstāku skaitlisko vērtību virzienā.

Tabula 1. Kompozīciju PET/PE kušanas temperatūru un kristāliskuma pakāpju izmaiņas

Kompozīcijas sastāvs, PET %	Maksimālā kušanas temperatūra, °C			Kristāliskuma pakāpe, %		
	ZBPE	ABPE	PET	ZBPE	ABPE	PET
PET 0/ PE 100	107,3	140,7	-	25,31	53,30	-
PET 10/ PE 90	105,8	133,9	-	37,24	62,45	-
PET 30/ PE 70	105,7	134,0	250,3	36,40	59,90	30,15
PET 50/ PE 50	105,5	136,0	251,1	36,97	57,80	28,14
PET 70/ PE 30	106,2	134,7	253,1	20,00	25,86	32,80
PET 90/ PE 10	105,9	134,8	254,1	27,93	26,21	36,24
PET 100/ PE 0	-	-	247,1	-	-	55,20

No tabulas datiem redzams, ka pie maza PET satura PE frakcijas kristāliskums nedaudz palielinās, ko iespējams izskaidrot ar neizkusušo PET disperso daļiņu kā kristalizācijas centru iedarbību. Savukārt PET, kļūstot par disperso fāzi, šāda mijiedarbība vairs nav iespējama, kā rezultātā samazinās arī PE heterogēnās fāzes kristāliskuma pakāpe. PET frakcijas kristāliskuma pakāpe turpretim eksponenciāli pieaug līdz ar šī polimēra satura pieaugumu maisījumā.

Secinājumi

Polietilēns (PE) un polietilēntereftalāts (PET) veido nozīmīgu sadzīves atkritumu daļu, kopā sastādot 66 % no ikgadēji deponētajiem polimēratkritumiem. Pie tam, bieži vien abi polimēri atkritumu plūsmā atrodas kopā un tos ir grūti atdalīt vienu no otra. Tādēļ aktuāla ir maisījumu uz šo komponentu bāzes veidošana un izpēte.

Pētāmo maisījumu mehānisko īpašību raksturošanai noteica sistēmu PET/ABPE un PET/ZBPE stiepes spriegumu un īpatnējo sagraušanas darbu jeb triecienizturību. Iegūtie rezultāti liecina, ka palielinoties PET daudzumam maisījumā attiecīgi palielinās pētāmo maisījumu stiepes robežspriegums un samazinās triecienizturība. Šāda pētāmo maisījumu īpašību izmaiņa bija sagaidāma, ievērojot tīro komponentu raksturīgās robežsprieguma un triecienizturības vērtības. Svarīgi atzīmēt, ka pie noteiktām abu maisījumu komponentu proporcijām tīru materiālu vietā ar pietiekami lielu drošību var izmantot jaunizveidotās polimērmaisījumu sistēmas.

Pēc DSK termogrammu analīzes noskaidrots, ka maisījumos abu heterogēno komponentu kušanas temperatūras attālinās viena no otras. Tāpat ievērojot, ka atsevišķo maisījuma komponentu kristāliskuma pakāpes pieaug palielinoties šo komponentu saturam maisījumā, var secināt, ka maisījuma komponenti kavē viens otra kristalizāciju. Ar šo mijiedarbību zināmā mērā arī izskaidrojama maisījumu mehānisko parametru eksperimentālo vērtību atšķirības no teorētiskajām.

Ievērojot, ka vairumā gadījumu mērījumu eksperimentālās vērtības būtiski atšķirās no teorētiski aprēķinātajām, interesanta būtu pētāmo maisījumu savietošana ar radiācijas modificēšanu, kas ir mūsu turpmāko pētījumu mērķis.

Summary

Poly (ethylene terephthalate) (PET) and polyethylenes (PE) form significant part of municipal solid waste, composing more than 66 % of annual polymeric waste production. Besides it, both of the polymers are often together in post-consumer waste stream, so creating some separation problems. Therefore investigation of blends, consisting of these polymers is important.

In order to characterize mechanical properties of the blend (PET/LDPE and PET/HDPE) tensile strength and impact strength were detected. Results obtained in these experiments, testify that within the increase of PET content in the blend, increase in tensile strength and decrease in impact strength (Fig. 1 and 2 respectively) occurred. Such behavior was already expected taking into account characteristic properties of pure blend components. It is seen that experimental values of tensile strength and impact strength are below additional ones, which that can be explained with incompatibility of the system. However it is worth to mention that at small concentrations of dispersed phase, the blends can be used as pure materials.

DSC analysis revealed that maximum melting temperatures of polyolefinic components are shifted towards lower temperatures, while melting peak of polyester component is shifted towards higher temperatures. Taking into account that crystallinity of the heterogenic components of the blends increases by the increase of their content in the blends, it is possible that both components hinder each other crystallization rate. This specific interaction between the components of the blends is possibly connected with lower mechanical properties as stated before.

However, taking into account that experimental values of the characteristic properties of the blends were lower than theoretical ones, it would be interesting to use radiation modification in order to improve compatibility of the blend heterogenic components. It is expected that PE, mainly crosslinking polymer, will interact with PET, mainly destructive polymer, by forming spatial structure, that is known to be important prerequisite for creating materials with enhanced mechanical and thermal properties. Therefore it is expected to be the main goal of our further investigations.

Remo Merijs Meri, RTU Polimērmateriālu institūts, Āzenes 14/24, Rīga, LV1048. Tel.: 708-9252