

Milena TRZASKALSKA^{a)}, Dominik GRZESICZAK, Przemysław POSTAWA

^{a)} Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Zakład Przetwórstwa Polimerów, Al. Armii Krajowej 19C, 42–201 Częstochowa
e-mail: trzaskalska@ipp.pcz.pl

Metody rozdrabniania a właściwości termiczne i termo – mechaniczne wyprasek z polipropylenu

Streszczenie: W artykule omówiono wpływ sposobu rozdrabniania na właściwości termiczne i termo – mechaniczne wyprasek wtryskowych wytworzonych z polipropylenu. Przemiał uzyskano z wykorzystaniem młyna wolno- i szybkoobrotowego, z którego następnie wytworzono próbki do badań DSC i DMTA. W badaniach DSC stwierdzono, że wypraski wykonane w serii M1 (przemiał z młynka wolnoobrotowego) charakteryzują się wartościami zbliżonymi do wartości uzyskanych dla wyprasek z tworzywa przed przemiałem. W przypadku badań DMTA zauważono, że na skutek rozdrabniania w młynku szybkoobrotowym (seria M2) doszło do rozerwania długich, elastycznych łańcuchów co przyczyniło się do zmniejszenia właściwości tłumiących oraz zwiększenia sztywności.

Słowa kluczowe: polipropylen, rozdrabnianie, DMTA, DSC

CRUMBLING METHOD VS THERMAL AND THERMAL – MECHANICAL PROPERTIES OF MOULDINGS MADE OF POLYPROPYLENE

Abstract: In the paper were shown the influence of the crumbling method on the thermal and thermal – mechanical properties of mouldings made of polypropylene. Grinded parts were obtained using low and high rotational mill and then which were used, as an injection moulded parts, to DSC and DMTA tests. In DSC studies, it was found that values received for mouldings made in M1 series (grinded parts from low rotational mill) were similar to those obtained for moulded parts made of virgin polypropylene. In DMTA tests, were noted that grinding in high rotational mill (M2 series) leads to break and crush long, flexible chains, which contributed to reduction of dampening properties and increase the stiffness.

Keywords: polypropylene, crumbling, DMTA, DSC

1. WSTĘP

Na skutek podnoszenia poziomu życia w nowoczesnych społeczeństwach, szybkiego rozwoju technologicznego oraz stale zwiększającej się konsumpcji drastycznie wzrosło zapotrzebowanie na wyroby z tworzyw polimerowych. Jednocześnie pojawił się problem coraz większego zanieczyszczenia środowiska wynikającego z niewłaściwej gospodarki odpadami, ograniczonych zasobów naturalnych oraz wzrostu cen ropy naftowej [1 ÷ 3]. Alternatywą dla uniezależnienia się od ropy naftowej, przy jednoczesnym pozbywaniu się ton odpadów, stał się recycling materiałowy oraz ponowne wykorzystanie ele-

mentów z tworzyw (bez względu na moment cyklu życia produktu) w mniej wymagających aplikacjach [2, 4, 5].

W silnie uprzemysłowionych krajach wprowadzono segregację odpadów w gospodarstwach domowych, natomiast w warunkach przemysłowych, oprócz selekcji, zaczęto stosować kruszarki i młyny przy liniach produkcyjnych. Ich zadaniem jest kruszenie oraz rozdrabnianie wyrobów z tworzyw. Otrzymany w ten sposób przemiał jest dodawany do tworzywa bazowego. Sposób rozdrabniania, kształt i współpraca noży oraz energia kinetyczna wyzwalana w trakcie całego procesu wpływają na właściwości (także reologiczne), dalej

przetwarzanego materiału oraz gotowego już wytworu, szczególnie w przypadku wielokrotnego przetworstwa [6÷8].

Jednym z szeroko stosowanych polimerów zaliczanych do grupy poliolefin jest polipropylen PP [9, 10]. Jego udział w rynku tworzyw jest największy, wynosi ok. 19,2% i stale zwiększa się [3, 11]. Dzięki swojemu wszechstronnemu zastosowaniu jest powszechnie wykorzystywany. Można go znaleźć zarówno w gospodarstwach domowych w postaci elementów takich jak panele obudowy lodówek, pralek czy wentylatorów, ale również w bardziej wymagających aplikacjach np. w branży motoryzacyjnej (zderzaki samochodowe, deski rozdzielcze itp.), spożywczej (opakowania na żywność) czy medycznej (sprzęt laboratoryjny osłony urządzeń) [9÷11].

Na skutek powszechnego wykorzystywania PP w różnych sektorach gospodarki pojawił się problem stale zwiększającej się ilości odpadów, zarówno użytkowych jak i produkcyjnych [1, 4, 5]. Stąd koniecznym stało się zbadanie właściwości przetwórczych i reologicznych przemiału oraz mechanicznych i użytkowych gotowych wyrobów otrzymanych z tworzywa z dodatkiem zmielonego polimeru bazowego [12, 13].

Celem pracy było porównanie wpływu sposobów rozdrabniania na właściwości termiczne oraz termo-mechaniczne wyprasek wytworzonych z polipropylenu PP przy stałych warunkach przetworstwa.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań wykorzystano tworzywo PP MO-PLLEN HP 456J firmy Basell Orlen. Tworzywa nie poddawano wstępnemu suszeniu, ponieważ worki z polimerem były szczelnie zamknięte i nie nosiły śladów przetarcia.

Próbki do badań, w kształcie wiosełek typu A zgodnych z normą PN – EN ISO 527-2:1998 [14], wykonano na wtryskarce Krauss – Maffei KM65 – 160 C4. Parametry przetworstwa, dobране na podstawie zaleceń producenta oraz literatury, były następujące [15]:

- temperatura wtryskiwania $T_w = 230^\circ\text{C}$
- temperatura formy $T_f = 50^\circ\text{C}$
- prędkość wtryskiwania $V_w = 96 \text{ mm/s}$
- ciśnienie docisku $p_d = 70 \text{ MPa}$
- czas wtrysku $t_w = 0,8 \text{ s}$
- czas docisku $t_d = 10 \text{ s}$
- czas chłodzenia $t_{\text{chl}} = 10 \text{ s}$

Wytworzone próbki podzielono na trzy serie, gdzie seria I nie była poddawana dalszemu przetworstwu, wypraski z serii II rozdrobniono przy pomocy młyna wolnoobrotowego Shini SG16N, natomiast kształtki z serii III zmielono przy użyciu młyna szybkoobrotowego Metal – Chem UR160. Przemiał uzyskany w serii II i III wykorzystano do ponownego wykonania próbek według wcześniej określonych warunków przetworstwa metodą wtryskiwania. Każda z serii liczyła 5 próbek.

Przyjęto następujące oznaczenia poszczególnych serii:

- OP – wypraski wytworzone z polimeru bazowego PP MO-PLLEN HP 456J
- M1 – próbki uzyskane z przemiału polipropylenu z młyna wolnoobrotowego,
- M2 – próbki uzyskane z przemiału polipropylenu z młyna szybkoobrotowego.

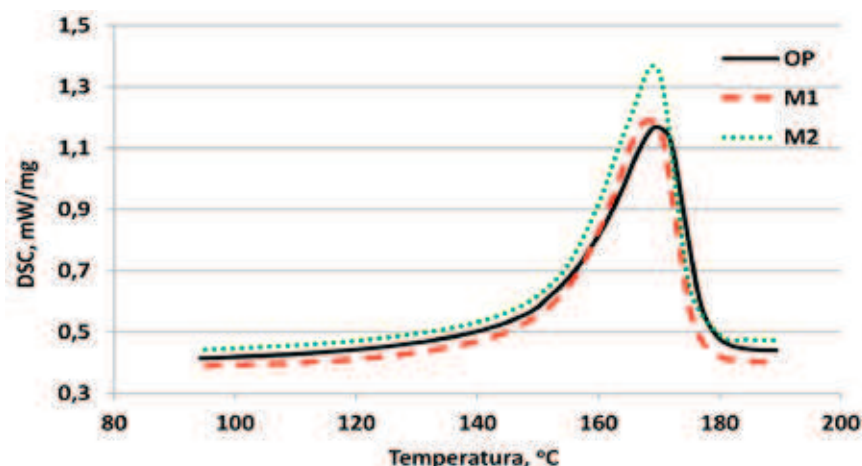
Tak przygotowane w trzech seriach wypraski przeznaczono do badań metodami analizy termicznej DSC (różnicowa kalorymetria skaningowa) oraz DMTA termo-mechaniczna analiza termiczna.

3. WYNIKI BADAŃ

Badanie DSC (ang. *differential scanning calorimetry*) przeprowadzono z wykorzystaniem urządzenia DSC Phox 200 PC firmy Netzsch, w zakresie temperatury $25^\circ\text{C} \div 230^\circ\text{C}$ przy prędkości nagrzewania 10K/min .

Na rysunku 1 przedstawiono trzy krzywe termograficzne wyprasek z polipropylenu przed oraz po ponownym przetworstwie.

Charakterystyczne parametry wyznaczone na podstawie przeprowadzonej różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC zestawiono w tabeli 1.



Rys. 1. Termogramy DSC wyprasek z polipropylenu przed oraz po recyklingu

Fig. 1. DSC thermograms of mouldings made of polypropylene before and after recycling

Tabela 1. Wyniki badań DSC.

Table 1. Results of DSC analysis.

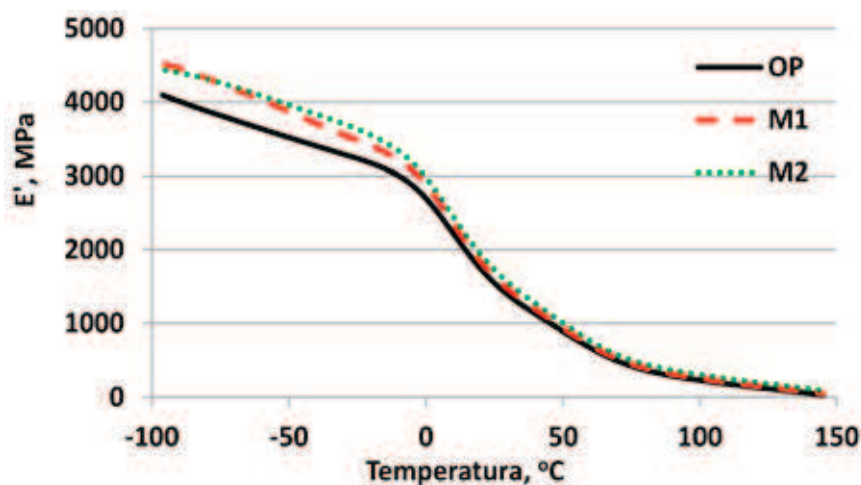
Próbka	Stopień krystaliczności [%]	Entalpia topnienia [J/g]	Maksymalna temperatura topnienia [°C]	Zakres topnienia fazy krystalicznej [°C]
OP	40,64	84,94	169,9	152,7 – 177,2
M1	40,72	85,11	168,3	153,5 – 175,5
M2	43,30	90,49	169,7	153,0 – 175,3

Na podstawie analizy wyników z przeprowadzonych badań (rys. 1 i tab. 1) zauważyć można zmianę wartości entalpii topnienia i skorelowanego z nią stopnia krystaliczności. Dla próbek wytworzonych z PP po przemiale w młynku szybkoobrotowym (M2) wartość stopnia krystaliczności zwiększa się o ok. 2,5% w stosunku do wartości uzyskanych wyprasek z PP przed ponownym przetwórstwem (OP). Zawartość fazy krystalicznej w próbkach uzyskanych z PP po zmieleniu w młynku wolnoobrotowym (M1) pozostaje praktycznie na niezmiennym poziomie w porównaniu do kształtek z polimeru bazowego.

Analizując entalpię topnienia próbek zauważyć można podobną zależność. Również w tym wypadku wypraski wytworzone z przemiału polipropylenu – M2 charakteryzowały się większą wartością entalpii topnie-

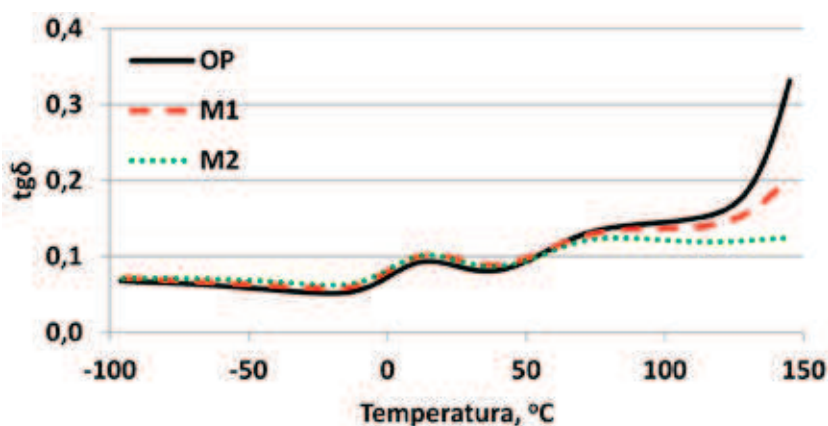
nia (o ok. 5,5 J/g) niż próbki wytworzone z PP (OP), dla których entalpia wyniosła 84,94 J/g. Z kolei dla kształtek uzyskanych z przemiału polipropylenu (M1) wartość ta jest nieznacznie większa (85,11 J/g).

Średnia wartość temperatury, w której nastąpił rozpad termiczny uporządkowanej fazy krystalicznej to 169,3°C. Ponadto w przypadku wyprasek z serii M1 i M2 stwierdzono zmniejszenie zakresu, w którym następuje topnienie fazy krystalicznej o ok. 2±2,7°C. Można również zauważyć, że pierwotny materiał wykorzystany do badań ma szerszy niż pozostałe zakres topnienia. W szczególności ważna jest tu temperatura zakończenia rozpadu fazy krystalicznej. Potwierdza to degradację termiczną i mechaniczną makrocząsteczek materiałów poddanych rozdrabnianiu czemu towarzyszy skracanie makrocząsteczek polimeru.



Rys. 2. Wykres zmian modułu zachowawczego E' w funkcji temperatury

Fig. 2. Graph of changes of storage modulus E' as a function of temperature



Rys. 3. Wykres zmian tangensa kąta stratności w funkcji temperatury

Fig. 3. Graph of changes mechanical loss factor as a function of temperature

Następnie wykonano badanie dynamicznej analizy termicznej DMTA przy pomocy urządzenia Netzsch DMA 242, w zakresie temperatury od -100°C do 150°C , z prędkością ogrzewania $2\text{K}/\text{min}$, z częstotliwością 1Hz i amplitudą $120\mu\text{m}$.

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono zmiany modułu zachowawczego E' oraz tangensa kąta stratności $\text{tg}\delta$ zarejestrowanych podczas w/w badania.

Analizując wykresy modułu zachowawczego E' poszczególnych próbek można zauważyć, że krzywe mają zbliżone do siebie przebiegi

(rys. 2). Stwierdzono, że w zakresie temperatury $-95^{\circ}\text{C} \div 20^{\circ}\text{C}$ krzywa uzyskana dla próbek z serii M1 zasadniczo pokrywa się z krzywą otrzymaną dla próbek z serii M2. Charakterystyczne wartości uzyskanych krzywych są nieznacznie wyższe od wartości uzyskanej dla wyprasek wytworzonych w serii OP np. w temperaturze -95°C wartość modułu zachowawczego dla wyprasek z PP przed zmieleniem wynosi 4095 MPa , tymczasem dla próbek z przemiału jest ona wyższa o ok. 419 MPa (seria M1) i ok. 342 MPa (seria M2).

Powyżej temperatury 20°C , będącej jednocześnie temperaturą zeszklenia, przebiegi mo-

dułu zachowawczego E' dla wszystkich próbek są porównywalne. Dla próbek z serii OP w temperaturze 0°C wartość modułu zachowawczego E' wynosi około 2697 MPa, w temperaturze 50°C blisko 891,5 MPa, natomiast w temperaturze 100°C wartość ta maleje do około 230 MPa. W przypadku wyprasek z serii M1, wartości modułu E' przy tych samych wartościach temperatury tj. 0°C , 50°C , 100°C wynoszą kolejno: 2882,3 MPa, 938 MPa i 253,4 MPa. Natomiast dla kształtek z serii M2 w temperaturze 0°C odnotowano wartość 2980 MPa, w temperaturze 50°C wzrost modułu zachowawczego o około 112 MPa względem próbek z serii OP, a w temperaturze 100°C moduł E' wyniósł 302,7 MPa. Ponadto zauważono, że wypraski z serii M2 cechują najwyższe wartości modułu zachowawczego E' w poszczególnych zakresach temperatury.

W przypadku tangensa kąta stratności $\text{tg}\delta$ (rys. 3) nie zaobserwowano znaczących zmian w przebiegach krzywych do temperatury 65°C , gdzie dla wszystkich próbek wartość wyniosła 0,12. W temperaturze 20°C $\text{tg}\delta$ wyniósł 0,1. Największe różnice odnotowano w temperaturze 145°C , gdzie zaobserwowano znaczny wzrost wartości $\text{tg}\delta$ (do 0,33) dla wyprasek z serii OP. W przypadku wyprasek wytworzonych z przemiału zauważono niższe wartości $\text{tg}\delta$, zwłaszcza dla kształtek z serii M2, gdzie wartość ta została określona na poziomie 0,12, podczas gdy dla próbek z serii M1 wyniosła 0,21.

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone pomiary pomogły określić wpływ sposobu rozdrabniania na właściwości termiczne i termo – mechaniczne wyprasek z polipropylenu. Stwierdzono, że właściwości termiczne wyprasek z przemiału wytworzonego w młynku wolnoobrotowym są zbliżone do otrzymanych dla próbek z tworzywa przed mieleniem.

Na podstawie analizy przeprowadzonych badań metodą różnicowej kalorymetrii ska-

ningowej (DSC) zauważyć można wpływ warunków rozdrabniania na entalpię topnienia i powiązanego z nią stopnia krystaliczności. Traktując próbki serii OP jako model odniesienia znaczącą różnicę w przypadku entalpii topnienia i stopnia krystaliczności można dostrzec dla próbek z serii M2 – zmielonej w młynku szybkoobrotowym. W przypadku próbek rozdrobnionych w urządzeniu wolnoobrotowym (seria M1) nie odnotowano istotnych zmian omawianych parametrów. Tego typu (zmiany) różnice mogą świadczyć m.in. o zmniejszeniu długości łańcuchów, które uległy uszkodzeniu w trakcie mielenia.

W przypadku analizy wyników uzyskanych w badaniu DMTA stwierdzono, że wypraski wykonane z przemiału charakteryzują się wyższą wartością modułu zachowawczego E' oraz niższą wartością tangensa kąta stratności $\text{tg}\delta$ w stosunku do kształtek wytworzonych z polipropylenu (seria OP). Tego typu zmiany świadczą o większej sztywności materiału. Zwiększenie wartości modułu zachowawczego E' dla wyprasek wytworzonych z przemiału (seria M1 i M2) może wskazywać na występowanie w strukturze mniejszej ilości długich, elastycznych łańcuchów, które uległy rozdzielaniu na skutek mielenia. Takie zmiany potwierdza również zmniejszenie wartości tangensa kąta stratności $\text{tg}\delta$. Zmniejszenie elastyczności na skutek skrócenia łańcuchów wskazuje na gorsze właściwości tłumiące materiału.

LITERATURA

1. Kyung H. H., Moon S. K.: *Application to refrigerator plastics by mechanical recycling from polypropylene in waste-appliances*, Materials and Design 2012, vol. 34, p. 252–257
2. Kotiba H., Mosab K., Fawaz D.: *Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works*, Polymer Degradation and Stability 2013, vol. 98, p. 2801–2812
3. Ljungberg L. Y.: *Materials selection and design for development of sustainable products*, Materials and Design 2007, vol. 28, p. 466–479

4. Ayres R.U.: *Metals recycling: economic and environmental implications*, Resources, Conservation and Recycling 1997, vol. 21, p. 145–173
5. Walker S.: *A shattered visage lies sustainable design and local scale*, International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing Ecodesign '99, Tokyo 1999
6. Flizikowski J.: *Rozdrabnianie tworzyw sztucznych*, Wyd. Uczelniane ATR, Bydgoszcz 1998, s. 378
7. Tomporowski A., Mroziński A.: *Modification of grinders of biomaterials used for energy purposes*, Journal of Polish Cimac 2011, vol. 6, nr 3, p. 327–338
8. Flizikowski J., Macko M.: *Rozdrabnianie tworzyw sztucznych w aspekcie recyklingu odpadów*, Postępy w technologii tworzyw sztucznych, Międzynarodowe Targi Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych PTS'2001, Warszawa 2001
9. Żenkiewicz M.: *Tworzywa wielkocząsteczkowe. Polimeryzacja – właściwości – badania*, Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz, 2002
10. Seachtling H.: *Tworzywa sztuczne. Poradnik*, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa, 2000
11. Raport: *Tworzywa sztuczne – Fakty 2015: Analiza produkcji, zapotrzebowania oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie*, http://www.plasticseurope.org/documents/document/20151123112635-fakty_o_tworzywach_2015_pl.pdf, (dostęp 21.05.2016r.)
12. Nadia B, Daniel P, Claude R, Jacques G, Said A, Abdessalam D, et al.: *Recycling effects on the rheological and thermomechanical properties of polypropylenebased composites*, Materials and Design 2011; vol. 33C, p. 451–458
13. Ragosta G, Musto P, Martuscelli E, Russo P, Zeloni L.: *Recycling of plastics car components: the case of a multilayer item based on polypropylene*, Journal of Material and Science 2000; vol. 35, p. 3741–3751
14. Norma PN – EN ISO 527–2:1998 *Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu*
15. Zawistowski H., Zięba Sz.: *Ustawianie procesu wtrysku*, Wydawnictwo Plastech, Warszawa, 1995

Publikację przyjęto do druku: 01.07.16