

# KATEDRA TECHNOLOGII POLIMERÓW



## TECHNOLOGIE SYNTEZ POLIMERÓW

### Ćwiczenie 5. Mieszanki polimerowe

Jednym ze sposobów nadania polimerom nowych właściwości jest sporządzanie ich mieszanin z różnymi materiałami wielkocząsteczkowymi. **Kompozycje polimerowe są to materiały otrzymane w wyniku zmieszania bądź też zestawienia różnych polimerów (tworzyw sztucznych) w określonych proporcjach.** Do fizycznych modyfikacji polimerów zalicza się zmianę ich struktury spowodowaną: wymuszoną orientacją, zmieszaniem matrycy polimerowej z modyfikatorami, tworzeniem kompleksów polimerowych, zmianą stopnia zdyspergowania i struktury fazowej oraz zmianę oddziaływań międzycząsteczkowych na granicy faz wskutek dodania promotorów mieszalności [1].

Do kompozycji polimerowych zalicza się m.in.:

- polimery lub ich mieszaniny stanowiące fazę ciągłą, przy czym fazę rozproszoną mogą stanowić napełniacze lub wypełniacze, stabilizatory, zmiękczacze lub inne modyfikatory.
- mieszaniny polimerów o określonym zdyspergowaniu jednego z nich, stanowiącego fazę rozproszoną, w matrycy drugiego.
- materiały skomponowane z powyższych [1].

Wśród metod wytwarzania mieszanin polimerowych można wyróżnić m.in.:

- **metodę ciągłego sporządzania mieszanin polimerowych w stanie plastycznym** - z użyciem wylączarek mieszających
- **metodę okresowego sporządzania mieszanin polimerowych w stanie uplastycznionym** - z użyciem najczęściej mieszalnika zamkniętego składającego się z komory z dwoma rotorami (gniotownikami), która zamykana jest od góry stemplem co poprawia efektywność mieszania - RYSUNEK 1 i 2.



**RYS.1.** Komora mieszalnika zamkniętego [2]



**RYS.2.** Różne konstrukcje rotorów stosowanych w mieszalnikach zamkniętych [3]

Właściwości mieszanin polimerowych zależą od składu mieszaniny, sposobu jej przygotowania oraz wzajemnego oddziaływania składników. Wszystkie wymienione czynniki decydują o strukturze otrzymanej mieszaniny polimerowej.

**TABELA 1.** Przykłady polimerów niemieszalnych oraz mieszalnych i częściowo mieszalnych

POLIMERY NIEMIESZALNE		POLIMERY MIESZALNE I CZĘŚCIOWO MIESZALNE	
POLIMER 1	POLIMER 2	POLIMER 1	POLIMER 2
polietylen	poliizobutylen	poli(chlorek winylu)	kopolimer butadienu i akrylonitrylu
polistyren	polibutadien	poli(octan winylu)	poli(akrylan metylu)
polistyren	poli(chlorek winylu)	poli(metakrylan metylu)	poli(akrylan etylu)
poli(metakrylan metylu)	polistyren	polistyren	poli- $\alpha$ -metylostyren

**Mieszalność** definiuje się pod względem termodynamicznym jako zdolność tworzenia stabilnego układu jednofazowego na poziomie cząsteczkowym, przy dowolnym stosunku ilościowym składników [1]. Praktyczną miarą mieszalności polimerów jest zmniejszenie energii swobodnej ( $\Delta F < 0$ ) w warunkach izochorycznych, zaś przy stałym ciśnieniu – zmniejszenie entalpii swobodnej ( $\Delta G^m < 0$ ). Powyższe warunki są konieczne, ale niewystarczające by uzyskać jednofazową stabilną mieszaninę. Musi być wówczas spełniony również warunek:

$$\left( \frac{\delta^2 \cdot \Delta G^M}{\delta \phi^2} \right)_{p,T} > 0$$

gdzie  $\phi$  - jest ułamkiem objętościowym składnika w mieszaninie.

Zmiana energii swobodnej mieszania, czyli entalpii swobodnej układu, powiązana jest z entalpią, entropią i temperaturą reakcji następującą zależnością:

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T \cdot \Delta S^M$$

Z punktu widzenia termodynamiki większość mieszanin polimerowych jest niemieszalna. Wynika to z faktu, że entalpia mieszania jest w ich wypadku dodatnia, zaś udział entropii mieszania układu w entalpii swobodnej mieszania jest nieznaczny, co w efekcie powoduje, iż entalpia swobodna mieszania jest również dodatnia.

W przypadku niemieszalnych polimerów po mechanicznym zmieszaniu tworzą się układy mikroheterogeniczne, co w praktyce oznacza, że w matrycy jednego polimeru (najczęściej w postaci drobnych cząstek) rozproszona jest druga faza polimerowa.

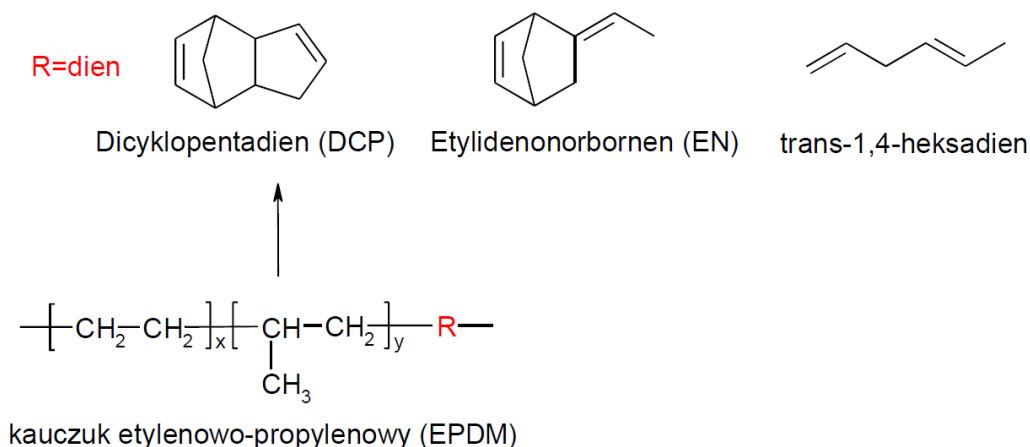
W przypadku mieszanin polimerowych mamy do czynienia z ich kompatybilnością bądź też niekompatybilnością. Niemieszalne polimery są kompatybilne, gdy mieszanina nie posiada makrosymptomów segregacji polimerów, a ponadto cechuje się dobrą adhezją w przestrzeni międzyfazowej oraz posiada dobre właściwości mechaniczne.

Stopień jednorodności uzyskanych mieszanin polimerowych może być różny w zależności od rodzaju użytego mieszalnika, szybkości mieszania oraz warunków chłodzenia mieszaniny do temperatury pokojowej. Poprawę mieszalności polimerów można uzyskać np. przez wprowadzenie promotorów mieszalności (np. kopolimery blokowe lub szczepione) lub spowodowanie reakcji chemicznych grup funkcyjnych mieszanych polimerów.

### MIESZANINY POLIMEROWE POLIPROPYLEN – KAUCZUK EPDM

Polipropylen jest polimerem charakteryzującym się stosunkowo dobrymi właściwościami fizycznymi jak i mechanicznymi. Posiada on stosunkowo dobrą przetwarzalność. Jest to polimer tani, należący do grupy poliolefin. W niektórych przypadkach materiał ten powinien posiadać odpowiednią charakterystykę pasującą do specyficznych zastosowań. Stosunkowo wysoka temperatura zeszklenia oraz krystaliczność limitują ewentualne zastosowanie PP w niskich temperaturach. Tak więc elastyczność oraz właściwości polipropylenu w niskich temperaturach powinno się polepszać [4].

Nieznacznie mniejszą odporność PP na uderzenie dynamiczne na zimno w porównaniu z PE eliminuje się często przez zmieszanie PP z małą ilością elastomeru (w postaci kopolimeru lub mieszaniny polimerów). Do tego celu stosuje się przeważnie kauczuki EPM lub EPDM.



**Prasowanie** jest metodą przetwórstwa materiałów polimerowych polegającą na wprowadzaniu tworzywa do zamykanego gniazda formującego, a następnie jego sprasowaniu w zamkniętym gnieździe formującym, podczas którego następuje utwardzenie lub zestalenie tworzywa. Proces prasowanie kończy się usunięciem z formy gotowego przedmiotu, zwanego w tym przypadku wypraską prasowniczą. Proces prasowania przeprowadza się przy wykorzystaniu pras hydraulicznych lub bez ich pomocy, jednak zawsze z użyciem narzędzia – formy prasowniczej mającej gniazdo formujące. Formy do prasowania mogą być jedno- bądź wielogniazdowe.

Tworzywo wejściowe, zwane tłoczywem, uzyskuje w wyniku prasowania określony kształt i rozmiary. Towarzyszy temu również zwiększenie gęstości materiału, które mierzone jest poprzez wyznaczenie współczynnika sprasowania tłoczywa  $K$ , który definiowany jest wzorem:

$$K = \frac{\rho_w}{\rho_t}$$

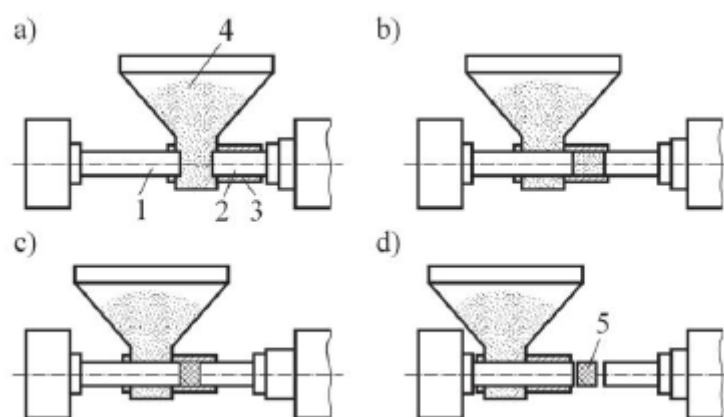
gdzie:  $\rho_w$  oznacza gęstość otrzymanej wypraski ( $\text{kg/m}^3$ ), a  $\rho_t$  gęstość nasypową tłoczywa ( $\text{kg/m}^3$ ).

Wartość współczynnika sprasowania tłoczyw w oczywisty sposób zależy od parametrów procesu takich jak temperatura i ciśnienie prasowania oraz przede wszystkim od rodzaju tworzywa.

Wyróżnia się wiele metod prasowania, wśród których najważniejsze są: prasowanie wstępne, prasowanie niskociśnieniowe oraz prasowanie wysokociśnieniowe.

Prasowanie wstępne (zwane również tabletkowaniem) jest metodą przygotowania materiału przed właściwym prasowaniem, najczęściej prasowaniem wysokociśnieniowym tłocznym. Ma na celu utworzenie z tworzywa początkowo będącego w postaci proszku regularnej, zwartej bryły o ściśle określonych wymiarach, której zastosowanie w wyraźny sposób poprawia realizację późniejszego procesu prasowania zasadniczego. Prasowanie wstępne przeprowadzane jest zazwyczaj w temperaturze normalnej lub niekiedy podwyższonej, nie przekraczającej zazwyczaj  $120^\circ\text{C}$ , w zależności od przetwarzanego tworzywa. Dzięki zastosowaniu prasowania wstępnego uzyskuje się:

- zwiększenia szybkości i czystości operacji przy napełnianiu gniazda formy podczas prasowania zasadniczego,
- zmniejszenia wysokości komory zasypowej, co obniża koszt formy,
- zwiększenie możliwości nagrzewania wstępnego.



Rys. 1. Przykładowy schemat procesu prasowania wstępnego: a- początek wypełniania gniazda formującego, b- zamknięcie gniazda, c- sprasowanie tłoczywa, d- wypychanie wypraski. 1 – matryca, 2 – stempel ruchomy, 3 – boczna część matrycy, 4 – zasobnik, 5 – tabletki, wypraska.

Prasowaniem niskociśnieniowym określa się proces, w którym ciśnienie prasowania nie przekracza 2 MPa, a zwykle jest zdecydowanie niższe. Zazwyczaj proces taki odbywa się w temperaturze otoczenia lub nieznacznie podwyższonej. Ze względu na niskie ciśnienie metoda ta znajduje zastosowanie w produkcji wyrobów o dużych rozmiarach. Stosuje się je głównie do tworzyw utwardzających się w wyniku polimeryzacji addycyjnej lub kopolimeryzacji rodnikowej, bardzo często do produkcji wyrobów z laminatów, w których spoiwem są żywice fenolowe, poliestrowe i epoksydowe. Metoda ta ma szerokie zastosowanie w przy formowaniu elementów o dużych powierzchniach z kompozytów polimerowo-szklanych.

Prasowanie wysokociśnieniowe jest podstawową odmianą prasowania, służącą do wykonywania wyrobów o zróżnicowanych kształtach i wymiarach. Prasowanie wysokociśnieniowe odbywa się tylko w temperaturze podwyższonej, na ogół w zakresie od 140 do 200°C. Prasowanie wysokociśnieniowe dzieli się na tłoczne, przetłoczne i płytowe.

### Przygotowanie mieszanin

Przy użyciu mieszalnika typu Brabender należy przygotować mieszaniny polipropylenu (PP) z kauczukiem etylenowo-propylenowym charakteryzujące się następującym składem: PE/EPDM - 75-25%, PE/EPDM - 50-50%, PE/EPDM = 25-75%. Należy także stopić oraz uformować kształtki z czystego PP oraz kauczuku EPDM.

#### Pozostałe parametry mieszania:

- temperatura mieszania – 180-190°C (temp. topnienia matrycy polimerowej)
- czas mieszania – 10 min
- szybkość mieszania – 60 obr/min.

Otrzymane mieszaniny należy uformować przy użyciu prasy hydraulicznej. Następnie należy wyciąć odpowiednie kształtki, które będzie można zbadać za pomocą maszyny wytrzymałościowej.