FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA

Kolozsvár, 2003. március 21-22.

A KLÓROZOTT POLIETILÉN (CPE)-POLIETILÉN (PE) RENDSZEREK SZERKEZETVIZSGÁLATA

Szemanik Anita, Bárczy Pál, Marossy Kálmán

The mainly amorfous chlorinated polyethylene contains a crystalline phase alsó. On the other hand polyethylene is almost completely crystalline structure. Mixing these two polymers the structure will remarkable transform. The PE phase behaves according to the expectations. The quantity of 2.5 and 80 % PE contening blends of the CPE crystalline phase was found to be unexpected high. In blends between 10 and 70% PE content the crystalline part of CPE has been almost completely disappeared.

Az amorf szerkezetű klórozott polietilén tartalmaz egy kristályos fázist. A polietilén ezzel szemben csaknem teljesen kristályos. Ha a kétféle polimert összekeverjük, figyelemreméltó változások következnek be a szerkezetben. A PE fázis a várakozásoknak megfelelően viselkedik. A CPE kristályos fázis mennyisége 2,5 %, illetve 80 % PE tartalomnál kiugróan nagy. A 10 és 70% PE tartalom között a CPE kristályos része csaknem teljesen beoldódik.

Bevezetés

A klórozott polietilén (CPE) eredendően lágy polimer, melyet főként PVC modifikátorként alkalmaznak, az utóbbi időszakban pedig elasztomerek előállítására is mind gyakrabban használják. A 4-12 %-nyi klórozott polietilén adalékkal a kemény PVC ütésállóvá tehető. [1] A klórozott polietilént (CPE) a nagysűrűségű polietilén (HDPE) klórozásával állítják elő. A PE klórozásakor a Cl atomok először az amorf részeket támadják meg, majd a magasabb hőmérsékleten történő klórozás során a kristályos részekbe is beépülnek. Vizsgálataink célja, hogy megfigyeljük, hogyan változik a kristályos és amorf részek aránya, ha a kétféle polimert elegyítjük, illetve, hogy milyen szerkezeti változások következnek be a kristályos fázisokban. A vizsgálatokat röntgendiffrakcióval végeztük, és a fázismennyiség számítása a röntgendiffraktogramokból történt.

A dolgozat előtt született egy cikk, amely a klórozott polietilén - polietilén egymásban való oldhatóságát és szilárdsági tulajdonságát is részletesen taglalja. [2]

CPE-HDPE keverékek készítése

A CPE és a HDPE porokból kétféle módon készültek minták. A lemezminták készítése során a tiszta CPE és HDPE porokat ömledék állapotban keverték össze 160°C-on különböző összetételekben. Ezekből az ömledékekből 160°C-on történő préseléssel készültek el a lemezminták. A korong alakú porminták a tiszta CPE és HDPE porok különböző arányú keverékének szobahőmérsékleten történő préselésével készültek. Az összetételek a 1. táblázatban találhatók.

1. táblázat A CPE-HDPE keverékek összetételei (%)

CPE	100	97,5	95	92,5	70	30	20	10	7,5	5	2,5	0
PE	0	2,5	5	7,5	30	70	80	90	92,5	95	97,5	100

Röntgendiffrakciós vizsgálatok

A röntgendiffrakciós vizsgálatok során a lemez, illetve pormintákat Co K_a sugárral vizsgáltuk. A röntgendiffraktogramokat a 12 - 36°-os szögtartományban, 0,1°-onként 40 s-os gyűjtési idővel vettük fel.

A tiszta CPE főleg amorf szerkezetet mutat, de a röntgendiffraktogramokon három kristályos csúcs is megfigyelhető. Ez a három csúcs a d = 0,7088 nm, d = 0,3544 nm és d = 0,3103 nm rácstávolságoknál jelenik meg, és egy szabályos szerkezet jelenlétére utalnak.

A tiszta HDPE esetén az amorf csúcs már szinte meg sem jelenik a diffraktogramokon, viszont a két kristályos csúcs (a d= 0,4100 nm és a d = 0,3697 nm) elég élesen jelentkeznek.

Ezt a két reflexiót az (110), illetve a (200) kristálytani síkokról kapjuk. A HDPE mennyiségének növelésével csökken az amorf tartomány, a CPE-re jellemző csúcsok fokozatosan eltűnnek, és ezzel egy időben megjelennek a PE jellegzetes csúcsai.

A kristályos fázis mennyiségének számítása a CPE-HDPE keverékekben

A CPE, illetve a PE kristályos fázis mennyiségének számításánál azt feltételeztük, hogy a diffraktált csúcsok intenzitása (I_x) arányos az illető fázis mennyiségével, a V_x-el:

$$V_{x,hkl} = K \cdot \frac{I_{x,hkl}}{A},$$

(1)

ahol K a kísérleti elrendezésre és az illető fázisra vonatkozó konstans, A pedig a teljes minta sugárabszorpciós adata.

A fázismennyiség számítása több lépésből tevődött össze. A különböző összetételű minták átlagos tömegabszorpciós együtthatói (μ/ρ) a következő képletből lettek kiszámítva:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\mu}{\rho}\right) &= S_C \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_C + S_{Cl} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Cl} + S_H \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_H, \\ \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{minta}} &= S_C \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_C + S_{Cl} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Cl} + S_H \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_H \end{aligned}$$

(2)

ahol S_x az egyes elemek tömeghányada, és $(\mu/\rho)_x$ a mintákban található elemek (C, Cl és H) átlagos tömegabszorpciós együtthatói. A tömegabszorpciós együttható (μ/ρ) erősen függ a klórtartalomtól. A CPE mennyiségének csökkenésével csökken az együttható értéke.

A fázismennyiségek számítása a CPE három, illetve a PE két reflexiójából történt. Azt feltételeztük, hogy ezek a reflexiók egyetlen kristályos fázis eltérő orientációjú részeiből származnak. A számításkor egységnyinek, 100%-nak tekintettük a tiszta CPE, illetve a tiszta PE kristályos fázis térfogatát. Az eredményeket az 1. ábra mutatja.

1. ábra. A CPE, illetve a PE kristályos fázisok változása a PE tartalom függvényében

Eredmények

A CPE tartalmaz egy kristályos fázist is, melynek három diffrakciós csúcsa ($d = 0,7088$ nm, $d = 0,3544$ nm és $d = 0,3103$ nm) jelenik meg a röntgendiffrakciós felvételeken. Ez egy torzult PE rácsnak felel meg, amelyben a makromolekulák [001] irányban állnak.

A PE kristályos fázis arányosan növekszik a PE mennyiségével, mind a porminták, mind pedig a préslapok esetén. Ez azt mutatja, hogy T_R -en és 160°C -on sincs oldódás. A 90 és 100 % PE tartalmú porminták kristályossága látszólag nagyobb, mint a préslapoké, ami a 100 % PE-t tartalmazó porminta alacsony kristályossága miatt van.

A CPE kristályos fázis esetén már nincs meg ez a szabályosság. 2,5 % PE tartalomnál a CPE kristálmennyisége kiugróan nagy, amelynek oka textúra kialakulása lehet. A kristályosság növekedése megfigyelhető még a 80 % PE tartalmú préslap esetén is. 10 és 70 % PE tartalom közötti préslapoknál a CPE kristályos része csaknem teljesen beoldódott, ugyanez nem figyelhető meg a pormintáknál.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk Sólyom Jenő tudományos munkatársnak a röntgendiffrakciós mérések készítése során nyújtott segítségéért, és a BorsodChem Rt. Fejlesztési és Alkalmazástechnikai Osztálya munkatársainak a kísérleti anyagok készítéséért.

Irodalomjegyzék

- [1] Kun Gabriella - Czeller Attila* - Tóth András* - Szakállas István* - Szeifert Ferenc : Klórozott polietilényártás modellezése; Veszprémi Egyetem, Folyamatmérnöki Tanszék
- [2] Bárczy Pál - Marossy Kálmán - Szemanik Anita: A klórozott polietilén (CPE) - polietilén (PE) kétkomponensű rendszer; Anyag- és Kohómérnöki Tudományok, Miskolc, 30. kötet; 33-42 (2002)

Szemanik Anita / PhD hallgató

Miskolci Egyetem; Nemfémes Anyagok Tanszéke

Tel: +36-46-565-111/20-74

Fax: +3646-565201

E-mail: szemani@freemail.hu