X. FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA

Kolozsvár, 2005. március 18-19.

PVC-PE HETEROGÉN RENDSZEREK

Kollár Mariann, Marossy Kálmán, Bárczy Pál

Abstract

Polyethylene (PE) and polyvinyl-chloride (PVC) differ in many aspects making them difficult to blend together. Large contrast in polarity, crystallinity and viscosity, together with the presence of the microcrystallites in the molten state lead incompatibility. During mixing, a domain structure with low adhesion between phases generated. This gives rise to poor mechanical properties.

Absztrakt

A polivinil-klorid és polietilén sok tekintetben különbözik egymástól, mely bonyolulttá teszi egymással való keveredésüket. Polaritásbeli különbség, a polietilén kristályossága, valamint az eltérő viszkozitás miatt a két polimer összeférhetetlen rendszert alkot. A PVC-PE kétkomponensű rendszerben a két fázis között létrejövő kölcsönhatás gyenge, emiatt a PVC-PE blendék mechanikai tulajdonságai messze elmaradnak a többi, széles körben alkalmazott polimerkeverékétől.

1. Bevezetés

A köolajkészletek végeessége és a tudatos környezetvédelem arra kényszeríti az emberiséget, hogy több figyelmet fordítson a műanyag termékek újrahasznosítására. Problémát jelent viszont hogy a legnagyobb tömegben használt polimerekből készült keverékek gyenge mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek. A PVC-t és a PE-t széles körben alkalmazzák, ám a belőlük készült blendékből nem lehet használható terméket előállítani. Cél, hogy különböző adalékokkal a két polimer közötti kölcsönhatást növelve termodinamikailag összeférhető polimer blendet hozzunk létre. Ezt megelőzőleg azonban meg kell vizsgálnunk a keverékek tulajdonságait.

2. Polimerek elegyíthetősége

A kívánt tulajdonságok elérésének feltétele, hogy az alkotóelemek közötti kölcsönhatás kellően erős legyen. A kialakuló szerkezet befolyásolja a polimer keverékek tulajdonságait. A szerkezet azonban a polimerek elegyíthetőségétől függ, elegyíthetőségről viszont csak abban az esetben beszélhetünk, amikor a keverékekben tökéletesen homogén szerkezet alakul ki, és a keveredés molekuláris szinten is végbemegy. A nem elegyedő polimerek heterogén szerkezetet alakítanak ki. Az elegyíthetőség fontos kérdése a polimerek alkalmazhatóságának. A komponensek között létrejövő kölcsönhatás befolyásolja az elegyedést, a keletkező fázisok számát, a szerkezetet és a mechanikai tulajdonságokat.

2. 1. Elegíthetőség vizsgálatára alkalmas módszerek

Az elmúlt években több eljárást dolgoztak ki a polimerek elegíthetőségének meghatározására. Ezekkel a módszerekkel kisebb-nagyobb pontossággal meghatározható az elegíthetőség.

2. 1. 1. Kölcsönhatási paraméter meghatározása oldószerfelvétellel

A vizsgálat során a polimer keverékeket különböző oldószerekbe áztatják, és mérik a felvett oldószer mennyiségét. Ha a polimer molekulák közötti kölcsönhatás kisebb, mint a polimer-oldószer közötti kölcsönhatás, akkor a keverék által felvett oldószer mennyisége nagy. Ellenkező esetben a felvett oldószer mennyisége kevesebb. A vizsgálat során alkalmazott oldószerben a polimerkeverék nem oldódhat, csak duzzadhat.

2.1.2. Kölcsönhatási paraméter meghatározása oldhatósági paraméterből

Az oldhatósági paraméter (δ) az egységnyi térfogatú anyag elpárologtatásához szükséges energia négyzetgyöke (Hildebraund [1.]).

$$\delta = \left(\frac{\Delta E_p}{V} \right)^{1/2} \quad (1.)$$

ahol ΔE_p - párolgási energia (J), V-térfogat (cm^3).

Egy másik módszer mellyel oldhatósági paramétert számíthatunk Small [2.] nevéhez fűződik. A molekulák alkotóihoz járulékokat rendelt melyet F_i -vel jelölünk.

$$\delta = \frac{\rho \sum F_i}{M} \quad (2.)$$

ahol F_i -atomcsoportok közötti vonzóerőből adódó konstans ($10^3 \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$), ρ -sűrűség (g/cm^3), M-a monomer egység móltömege (g/mol).

3. Polimer keverékek vizsgálata

3.1. DSC vizsgálatok

A termoanalitikai vizsgálatok során a polimerkeverékek kristályosodásáról kaptunk információt. A DSC vizsgálatok eredményeiből következtetni lehet a kristályos tartományra, az olvadási hőmérsékletre, fázisátalakulásokra (1. Ábra).

3.2. Scanning Elektron Mikroszkópos vizsgálat (SEM)

Az elketronmikroszkópos vizsgálat célja az volt, hogy a polimerkeverékek szerkezetét megvizsgáljuk. A polimerek mikroszkópos vizsgálata bonyolult, ugyanis megfelelő felületkezelés nélkül a minták felületén nem látni semmit. Az előkészítési műveletek során a mintákból vágott vékony szeletek 3 napig duzzadtak toluolban, majd egy hétig száradtak. A toluol eltérő mértékben duzzasztja a PVC és a PE részeket. A PE toluolban jobban duzzad mint a PVC. Oldószerként alkalmazható még acetone, metilén-klorid is, melyek hasonló eredményt adnak. A száradás után a polimerkeverékekre arany réteg került. A vizsgálat során kapott felvételeken jól látható a polimerkeverék heterogén szerkezete. Míg a PE duzzadt az oldószerben a PVC nem. A szárítás során a polietilénből a toluol elpárolgott, így ezek a részek összezsugorodtak, egyes helyekről ki is peregtek (2. Kép).

3.3. Optikai mikroszkópos vizsgálat

Optikai vizsgálatra olyan polimer keverékek a legalkalmasabbak, melyekben nagy szferolitok jönnek létre. A vizsgálat során megállapíthattuk, hogy a PVC mátrixban a PE dendritek mennyisége és mérete nem nőtt a PE mennyiségének növekedésével. A PE kristályosodásának maximális hőmérsékletén a PVC rugalmas szilárd anyagként viselkedik, gátolva a PE molekulák mozgását (1. Kép).

3.4. Ütővizsgálat

Az ütővizsgálat eredményei egyfajta becslést adhatnak a polimerkeverék komponensei között kialakult kölcsönhatás mértékéről. Ezen kölcsönhatás mértékétől függően az anyagok különbözőképpen viselkedhetnek. Az üvegesedési hőmérséklet alatt a kristályos polimerek ridegen, kis energiával törnek. Más műanyagok plasztikus deformációt mutatnak a törési folyamat során. Ebben az esetben a törési folyamat nagyobb energiát igényel. Az alkalmazott polimer keverék rendszerek rendszerint egy rideg mátrixból állnak, melyben plasztikus részek vannak elosztatva. Ez a heterogén rendszer megnöveli az ütésállóságot. A törési folyamat során a rideg fázis törése és a rugalmas cseppek plasztikus deformációja együtt zajlik le. A komponensek közötti kötőerők nagysága azonban befolyásolja a folyamatot:

- ha a kétkomponensű rendszerre kis Flory- Huggins kölcsönhatási paraméter jellemző, a rugalmas fázisok ellapulnak, deformálódnak, és elnyelik az ütés energiáját
- ha a két komponensre nagyobb a Flory- Huggins kölcsönhatási paraméter akkor a plasztikus részek és a rideg mátrix határa felszakad, a repedés gyorsan végighalad a próbán.

4. Összefoglalás

A polimerek keverésével új tulajdonságú műanyagok állíthatók elő. Az alapanyagok közötti kölcsönhatás, valamint a kialakuló szerkezet befolyásolja a blend tulajdonságait.

Az elvégzett számítások és vizsgálatok alátámasztották a PVC/PE rendszer összeférhetetlenségét valamint hogy a komponensek közötti kölcsönhatás valóban befolyásolja a keverék mechanikai tulajdonságait. Cél, hogy

különböző adalékokkal a két fázis határfelületi energiáit növelve kedvező mechanikai tulajdonságokkal rendelkező polimer blendet hozunk létre.

5. Irodalom

- [1.] Hildebrand J. and R. Scott “ The solubility of Nonelectrolytes”, Reinhold Publ. Co., New York 1966
- [2.] Small, P.A.: J. Appl. Chem., 3 p.71. (1953)
- [3.] Flory, P. J. “Principles of Polymer Chemistry” , Itchaca: Cornell Univ. Press 1953.
- [4.] Marossy,K.: Proc. PVC ‘99 Brighton, (1999) Apr. 20-22 p.184-191 Impact modified PVC with mixed modifier system
- [5.] Marossy,K.: Polimerkeverékek (blendek és ötvözetek) gyártási lehetőségei a BorsodChemben (1995), A Kompaund Gyar Fejlesztési és alkalmazástechnikai Osztályának Kiadványa
- [6.] Tóth Judit, MSc Thesis, Technical Univ. Budapest (2004) Investigation of compatibility of PVC, CPVC and CPE as well as the assessment of structure – properties relationship their blends

6. Melléklet

1.Ábra.. PVC-PE keverék DSC görbéi

1. Kép. PVC-PE keverék optikai mikroszkópos felvétel

2. Kép 1. *a.* 8% HDPE+92% PVC nagyítás 3000x;
b. P7 minta 16%HDPE+84%PVC nagyítás 3500x

Kollár Mariann/ egyetemi tanársegéd

Miskolci Egyetem, Polimermérnöki Tanszék, Miskolc-Egyetemváros 3515

Tel:+3646-565000-15-36

Fax.+3646-365924

E-mail: femmaja@gold.uni-miskolc.hu