

Ryszard Steller¹, Danuta Żuchowska², Wanda Meissner³

Politechnika Wroclawska, Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

KOMPOZYTY POLISTYRENU Z WŁÓKNAMI ROŚLINNYMI I PROSZKAMI MINERALNYMI

Przedstawiono niektóre problemy związane z zastosowaniem włókien konopi, lnu i proszku tritlenku glinu jako napelniaczy do odpadowego ekspandowalnego polistyrenu. Stwierdzono, że włókna roślinne i napelniacz mineralny poprawiają wytrzymałość statyczną polimeru przy pewnym spadku wytrzymałości dynamicznej (udarności). Włókna, których efektywność jest bardzo zbliżona, dają bardziej wyraźną poprawę właściwości statycznych niż tritlenek glinu. Użycie wszystkich badanych napelniaczy zwiększa lepkość kompozytów, a w przypadku włókien intensyfikuje też zachowanie nienewtonowskie.

THE COMPOSITES OF POLYSTYRENE WITH PLANT FIBERS AND MINERAL POWDERS

Polystyrene and its copolymers are widely used in industry. Their contribution both to polymer production and polymer waste exceeds 10%. A relatively small part of this contribution (2%) falls to expandable polystyrene, but due to the very low density its waste becomes comparable with the total volume of other polymer waste. Additionally, the expandable polystyrene has a lower molecular weight, and hence the worse mechanical properties, in comparison with typical polystyrenes. It results in a number of serious problems connected with the management, e.g. recycling, of the waste. One of the possible ways of expandable polystyrene recycling is its modification. In this study the expanded polystyrene waste after densification with the two-roll-mill at ca. 120°C during 2 minutes and grinding was blended with hemp or flax fibers or with Al₂O₃ powder. The process was also carried out with the two-roll-mill at temperature 160°C during 10 min. The fiber in amount of 0+30% or the powder in amount of 0+20% was added to the molten polystyrene. The components were blended until the homogeneous blend was obtained. The samples for mechanical testing were prepared from grind by injection molding at 190°C. The rheological properties were measured using the grind. The relatively low temperatures and shear rates (shear stresses) on every processing stage were indispensable to prevent the polystyrene and plant fibers from strong thermomechanical degradation. The mechanical properties and melt flow index of waste polystyrene-plant fibers blends are presented in Table 1. The same properties of a standard polystyrene are given for comparison. It is evident from Table 1 that there are no significant differences in properties due to the kind of fibers. Both hemp and flax increase the static mechanical properties, especially the tensile and flexural strengths. The impact strength (dynamic property) shows a minimum at 10% fiber content. The impact strength is generally lower than that for pure polystyrene. The lack of dynamical toughening can be attributed to the loss of continuity of polystyrene phase and a weak adhesion between polymer and fiber. The rheological measurements have shown that the flow curves of polystyrene-fiber systems at 170, 190 and 210°C can be adequately described by the power law. The constants *K* and *n* of the power law determined with a capillary rheometer are summarized in Table 2. Figures 1 and 2 present examples of the flow curves of polystyrene-hemp and polystyrene-flax compositions at 170°C. It can be seen that with increasing fiber content the constant *K* increases and the constant *n* decreases. It means that the fiber addition rises the viscosity of the system and simultaneously causes its rheological behavior more non-Newtonian. The qualitatively similar effect brings the temperature lowering. Table 3 presents the comparison of mechanical and rheological properties of waste and standard polystyrenes filled with Al₂O₃ powder. It can be seen that the powder addition increases the tensile strength (static property) and decreases the impact strength (dynamic property) and the flowability of the system in both cases. This behavior is similar to the systems with fibers discussed previously. However, for waste polystyrene blends a stronger tensile strength rise and a weaker impact strength fall than that for the standard polystyrene can be observed. It testifies probably to a better adhesion between polymer and powder in blends with waste polystyrene, which is due to its lower molecular weight. It follows from Tables 1 and 3 that the plant fibers are more efficient toughening agents for the waste polystyrene than the Al₂O₃ powder. A further improvement of their efficiency is possible by the simultaneous use of other modifications such as the addition of thermoplastic elastomers and preparation of the fiber surface with suitable adhesives.

WPROWADZENIE

Tworzywa polistyrenowe, tzn. polistyren i jego kopolimery, są szeroko stosowane, a ich łączny udział w produkcji światowej przekracza 10%. Podobny udział mają one też w odpadach tworzyw sztucznych, z czego ok. 2% przypada na polistyren ekspandowalny [1]. Z uwagi na małą gęstość (ok. 20 kg/m³) jego objętość jest porównywalna z sumaryczną objętością pozostałych tworzyw, co stwarza problemy z utylizacją odpadów.

Przyczynia się też do tego fakt, że polistyren ekspandowalny ma ze względów technologicznych niższy ciężar cząsteczkowy niż typowy polistyren wtryskowy. Pogarsza to jego właściwości mechaniczne i stąd ogranicza możliwości wykorzystania odpadów na drodze zwykłego recyklingu materiałowego [2]. Dotychczasowe wykorzystanie takich odpadów obejmowało między innymi do-

¹ dr hab. inż., ² prof. dr hab. inż., ³ dr inż.

datki do zapraw, tynków i betonów, materiały filtracyjne i drenarskie, spulchniacze gleby przy rekultywacji oraz kompostowaniu, a także materiały izolacyjne i sorbenty [2, 3]. W celu zwiększenia możliwości recyklingu odpadów polistyrenu ekspandowanego w ostatnich latach podjęto próby modyfikacji tych odpadów. Można do nich zaliczyć rozpuszczanie w styrenie oraz ponowną polimeryzację [4] także w obecności elastomerów [5], zagęszczanie i nasycanie cieczami niskowrzącymi w celu ponownego spienienia [6] oraz mieszanie z elastomerami termoplastycznymi [7].

W tej pracy podjęto próby modyfikacji odpadów polistyrenu ekspandowanego za pomocą krótkich włókien konopi i lnu oraz proszku tritlenku glinu. Włókna roślinne z uwagi na wiele zalet są coraz szerzej stosowane do wzmacniania tak duroplastów, jak i termoplastów, głównie poliolefin [1]. Równie często do modyfikacji tych tworzyw używa się proszkowych napelnaczy mineralnych [8].

Celem badań była ocena właściwości mechanicznych i reologicznych kompozytów na bazie polistyrenu ekspandowanego oraz porównanie ich z podobnymi układami zawierającymi typowy polistyren wtryskowy. Prace te rozszerzone dalej o zastosowanie innych modyfikatorów łącznie z badanymi obecnie, np. elastomerów termoplastycznych i środków proadhezyjnych, mogą doprowadzić do uzyskania nowych pełnowartościowych tworzyw opartych na odpadowym polistyrenie ekspandowanym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Surowce

- Jednolite odpady polistyrenu otrzymane z ZZGD „Polar” S.A. we Wrocławiu
- Polistyren standard Owispol KR produkcji Firmy Chemicznej „Dwory” S.A.
- Włókna konopi i lnu (czesane) otrzymane z ZPL „Stradom” S.A. w Częstochowie
- Tritlenek glinu chemicznie czysty

Przygotowanie surowców, mieszanin i próbek do badań

- Odpady polistyrenu ekspandowanego zagęszczano na dwuwalcarce w temperaturze ok. 120°C przez ok. 2 min i rozdrabniano na młynku udarowym.
- Włókna cięto na odcinki o długości ok. 50 mm i rozdrabniano dalej przez rozcieranie za pomocą dwuwalczarki. Końcowy wymiar (1÷2 mm) uzyskiwano przy homogenizacji z zagęszczonymi odpadami polistyrenu na dwuwalcarce.
- Mieszaniny polistyrenu z dodatkiem włókna lub tritlenku glinu przygotowywano na dwuwalcarce w temperaturze 160°C, mieszając przez 10 min. Napelniacz dodawano po uplastycznieniu polistyrenu. Po

zmieszaniu skóry rozdrabniano na młynku udarowym.

- Próbki do badań wytrzymałościowych formowano z przemiału metodą wtryskiwania w temperaturze ok. 190°C. Przemiał stosowano bezpośrednio do badań reologicznych.

Pomiary właściwości

- Właściwości mechaniczne, tj. wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, wytrzymałość na zginanie, twardość Brinella i udarność Charpy’ego bez karbu oznaczano, stosując typowe urządzenia i warunki pomiaru.
- Właściwości reologiczne, tj. wskaźnik płynięcia (180°C, 49 N) oraz lepkość metodą wiskozymetrii kapilarnej (tylko dla kompozytów z włóknami) w temperaturach 170, 190 i 210°C oznaczano także w użyciu typowych urządzeń i sposobu postępowania.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przygotowanie mieszanin i próbek z polistyrenem ekspandowanym (styropianem) wymaga zagęszczenia polistyrenu, jego homogenizacji z napelniaczem i zaformowania wyrobu. Wszystkie te operacje są związane z dużymi obciążeniami termomechanicznymi. W połączeniu z tlenem atmosferycznym mogą one prowadzić do degradacji polimeru, który już wyjściowo ma niższy ciężar cząsteczkowy niż typowe polistyreny niskoudarowe. Jak wykazały wcześniejsze badania [5], polistyren ekspandowalny ma ciężar cząsteczkowy $M_v = 1,53 \cdot 10^5$ g/mol, podczas gdy dla polistyrenu wtryskowego $M_v = 2,67 \cdot 10^5$ g/mol. Jest to główna przyczyna, że właściwości mechaniczne litego polistyrenu ekspandowanego są niższe, a płynność wyższa (tab. 1). W celu uniknięcia dalszego pogorszenia właściwości w czasie zagęszczania, mieszania i formowania poziom obciążeń mechanicznych w tych procesach musi być możliwie niski. Z tych też względów do zagęszczania i mieszania stosowano dwuwalczarkę. Przy zagęszczaniu na dwuwalcarce dla usunięcia powietrza wystarczy nieznaczne przekroczenie temperatury zeszklenia polistyrenu. Również mieszanie polistyrenu z włóknami lnu i konopi można prowadzić w stosunkowo niskich temperaturach przy zminimalizowanym poziomie naprężeń ścinających, co zmniejsza degradację termomechaniczną polistyrenu. Jest to również istotne z uwagi na odporność termiczną włókien naturalnych, które powyżej 220°C zaczynają ulegać rozkładowi.

W ramach przeprowadzonych badań otrzymano kompozyty polistyrenu z konopiami i lnem o zawartości 10, 20 i 30% wag. włókien. Odniesienie stanowił czysty polistyren o tej samej historii termomechanicznej jak układy z włóknami. Właściwości mechaniczne oraz

wskaźnik płynięcia dla tych układów zestawiono w tabeli 1. Ponadto załączono charakterystykę wspomnianego niskoudarowego polistyrenu standardowego.

TABELA 1. Właściwości mechaniczne polistyrenu oraz jego kompozytów z konopiami i lnem
TABLE 1. Mechanical properties of polystyrene and of its blends with hemp and flax

Kompozycja Composition	Włókno Fiber, %	TS MPa	ε %	FS MPa	HB MPa	IS kJ/m ²	MFR g/10 min
polistyren standard standard polystyrene	0	42,9	2,60	-	138,6	24,9	1,12
polistyren-len polystyrene-flax	0	18,6	1,10	44,0	140,7	5,73	5,77
	10	21,5	1,10	45,9	147,0	3,20	1,98
	20	29,9	1,25	58,3	156,0	3,98	1,45
polistyren- konopie polystyrene- -hemp	0	18,6	1,10	44,0	140,7	5,73	5,77
	10	19,3	0,95	47,9	141,9	2,47	4,18
	20	29,3	1,20	53,2	164,0	3,51	1,38
	30	35,6	1,30	61,7	169,5	3,59	0,17

TS - wytrzymałość na rozciąganie/tensile strength, ε - wydłużenie przy zerwaniu/elongation at break, FS - wytrzymałość na zginanie/flexural strength, HB - twardość Brinella/Brinell hardness, IS - udarność Charpy'ego/Charpy impact strength, MFR - wskaźnik płynięcia/melt flow index

Jak wynika z tabeli 1, rodzaj zastosowanych włókien niezależnie od ich zawartości nie wywiera istotniejszego wpływu na właściwości mechaniczne kompozytów. Potwierdza to bliższa analiza statystyczna danych eksperymentalnych, uwzględniająca rozrzut wyników i liczebność serii pomiarowych. Bardziej istotne różnice występują jedynie dla wskaźnika płynięcia. Jednak również i tu wzrost zawartości włókien w obu przypadkach obniża płynność kompozytów. Statyczne właściwości mechaniczne, tzn. wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, wydłużenie przy zerwaniu oraz twardość, rosną ze wzrostem udziału włókien. Największy wzrost widać dla obu wytrzymałości, co świadczy o wzmocnieniu układu. Odmiennie zachowuje się udarność, mająca charakter dynamiczny, dla której przy ok. 10% włókien obserwuje się minimum. Spadek udarności przy małej zawartości włókien jest prawdopodobnie wynikiem naruszenia ciągłości fazy polistyrenowej, co wywiera silniejszy wpływ niż potencjalny efekt wzmacniający wywołany obecnością włókien. Efekt ten jest widoczny dopiero przy większej zawartości włókien, chociaż nie jest on w stanie zapewnić udarności większej niż udarność czystego polistyrenu. Poprawę w tym zakresie może wprowadzić zastosowanie środków regulujących adhezję na granicy polistyren-włókno, co jest przedmiotem aktualnie prowadzonych badań.

Analiza krzywych płynięcia wykonanych dla kompozytów: zagęszczony polistyren odpadowy-włókna konopi i lnu w temperaturach 170, 190 i 210°C wskazuje, że

niezależnie od składu i temperatury mogą one być bardzo dokładnie opisane równaniem potęgowym

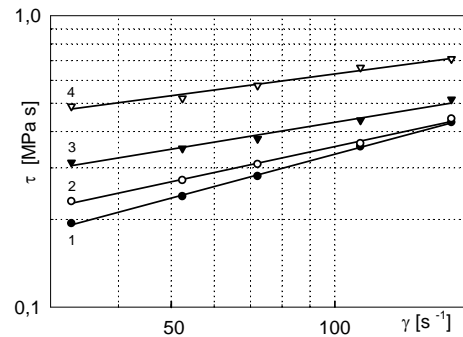
$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$$

gdzie: τ - naprężenie ścinające, $\dot{\gamma}$ - szybkość ścinania, K i n - stałe materiałowe.

W tabeli 2 zestawiono stałe materiałowe K i n równania potęgowego uzyskane dla kompozytów polistyrenu z konopiami i lnem w różnych temperaturach. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono przykładowe krzywe płynięcia dla temperatury 170°C.

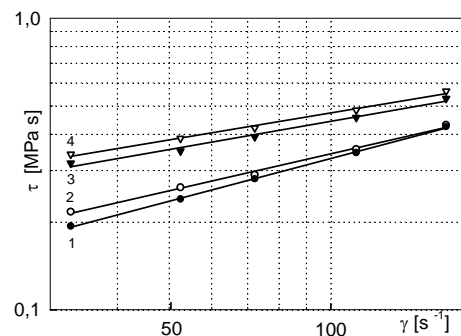
TABELA 2. Stałe materiałowe prawa potęgowego dla kompozytów polistyrenu z konopiami i lnem
TABLE 2. Material constants of power law for blends of polystyrene with hemp and flax

Kompozyt Composition	Włókno Fiber %	170°C		190°C		210°C	
		$K, \text{Pa} \cdot \text{s}^n$	n	$K, \text{Pa} \cdot \text{s}^n$	n	$K, \text{Pa} \cdot \text{s}^n$	n
polistyren- konopie polystyrene- -hemp	0	28680	0,487	11220	0,509	2212	0,659
	10	49240	0,402	15010	0,466	5823	0,523
	20	91180	0,307	33550	0,365	9405	0,501
	30	174900	0,248	48230	0,344	32610	0,363
polistyren- len polystyrene- -flax	0	28680	0,487	11220	0,509	2212	0,659
	10	45630	0,408	15750	0,459	3866	0,610
	20	87440	0,323	20790	0,440	6935	0,536
	30	100050	0,308	25320	0,408	8615	0,512



Rys. 1. Krzywe płynięcia kompozytów polistyren-konopie w 170°C o różnym udziale włókien. Zawartość włókien: 1 - 0%, 2 - 10%, 3 - 20%, 4 - 30%

Fig. 1. Flow curves for polystyrene-hemp blends at 170°C with different fiber content. Fiber content: 1 - 0%, 2 - 10%, 3 - 20%, 4 - 30%



Rys. 2. Krzywe płynięcia mieszanin polistyren-len w 170°C o różnym udziale włókien. Zawartość włókien: 1 - 0%, 2 - 10%, 3 - 20%, 4 - 30%

Fig. 2. Flow curves for polystyrene-flax blends at 170°C with different fiber content. Fiber content: 1 - 0%, 2 - 10%, 3 - 20%, 4 - 30%

Z danych przedstawionych w tabeli 2 wynika, że ze wzrostem zawartości włókien stałe K równania potęgowego rosną, a wykładniki n maleją. Na rysunkach 1 i 2 uwidoczni się to w postaci wachlarzowatego przebiegu prostych stanowiących wykres równania potęgowego w układzie podwójnie logarytmicznym. Tak więc wzrost zawartości włókien zwiększa lepkość układu i powoduje, że staje się on bardziej nienewtonowski. Jak wynika z tabeli 2, jest to efekt odwrotny niż dla temperatury, gdyż ze wzrostem temperatury stałe K maleją, natomiast wykładniki n rosną. Wyjaśnienie tego zjawiska wymaga dalszych badań.

Odrębnymi układami badanymi w ramach tej pracy były kompozyty polistyrenu ekspandowalnego z tritlenkiem glinu. Dla porównania wykonano kompozyty polistyrenu standardowego z Al_2O_3 o identycznych składach. Ich właściwości zestawiono w tabeli 3, z której wynika, że wpływ napelnacza proszkowego na charakterystykę kompozytów jest jakościowo podobny dla obu polistyrenów. Występują natomiast duże różnice ilościowe, które wynikają nie tylko ze znacznych różnic właściwości polimerów wyjściowych, lecz także z intensywności zmian. Dotyczy to szczególnie dwóch bardzo istotnych parametrów, jakimi są wytrzymałość na rozciąganie i udarność. Dodatek Al_2O_3 zwiększa wytrzymałość. Dla polistyrenu odpadowego wzrost wytrzymałości przekracza 50%, podczas gdy dla polistyrenu standard jest on niemal niezauważalny. Przyczyną takiego zachowania jest prawdopodobnie lepsza adhezja na granicy faz polimer-napelnacz dla odpadowego polistyrenu o znacznie mniejszym ciężarze cząsteczkowym. Świadczyć o tym może także prawie stała udarność napelnionego polistyrenu odpadowego, podczas gdy dla polistyrenu standard ulega ona gwałtownemu obniżeniu ze wzrostem udziału Al_2O_3 w zakresie 0÷20%.

Porównanie właściwości polistyrenu odpadowego napelnianego włóknami konopi i lnu oraz Al_2O_3 (tabela 1 i 3) wskazuje, że włókna stanowią bardziej efektywny napelnacz poprawiający wytrzymałość statyczną. W przypadku udarności efektywność ta jest o wiele gorsza z uwagi na początkowy, znaczny spadek udarności przy niewielkiej zawartości włókien. Nie należy jednak wykluczać, że przy zastosowaniu odpowiedniej preparacji powierzchniowej włókien i użyciu innych

czynników wzmacniających, np. elastomerów termoplastycznych [7], można będzie osiągnąć lepszą efektywność wzmocnienia tak w warunkach statycznych, jak i dynamicznych. Wymaga to dalszych badań, które mogą zaowocować nowymi metodami recyklingu odpadów ekspandowalnego polistyrenu.

TABELA 3. Właściwości kompozytów polistyrenu z Al_2O_3
TABLE 3. Properties of blends of polystyrene with Al_2O_3

Kompozyty Composition	Al_2O_3 %	MFR g/10 min	IS kJ/m ²	TS MPa	ϵ %	HB MPa
polistyren standard + Al_2O_3	0	1,12	24,9	42,9	2,6	138,6
	5	0,61	14,9	43,5	2,9	132,2
	10	0,54	10,2	43,9	2,9	115,8
	15	0,42	7,8	44,5	2,6	112,5
	20	0,40	7,2	45,7	2,1	-
polistyren odpadowy + Al_2O_3	0	5,77	5,7	18,6	1,1	140,7
	5	4,58	5,6	18,7	1,3	135,2
	10	4,43	5,5	19,0	1,4	124,5
	15	3,92	5,3	21,9	1,5	116,0
	20	3,22	5,3	28,0	1,7	-

Oznaczenia jak w tabeli 1; Captions see Table 1.

Praca w ramach działalności statutowej W-3 Politechniki Wrocławskiej, zlec. 341963.

LITERATURA

- [1] Recykling materiałów polimerowych, red. A.K. Błędzki, WNT, Warszawa 1997.
- [2] Plastics recycling, ed. R.J. Ehrizg, Hanser, Munnich 1992.
- [3] Recycling von Kunststoffen, eds. G. Menges, W. Michaeli, Hanser, München 1992.
- [4] Lühe P., Marinow S., Polymerwerkstoffe'94, Merseburg 27-29 September, 605.
- [5] Steller R., Żuchowska D., Meissner W., Tagungsband Polymerwerkstoffe'98, Merseburg 23-25 September, 523.
- [6] Steller R., Meissner W., M. Targowicz, Konf. Recykulacja tworzyw sztucznych, Gliwice 5-7 listopada 1997, 95.
- [7] Żuchowska D., Steller R., Szczurek T., Meissner W., Konf. Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne, Ustroń 6-9 października 1998, 1, 235.
- [8] Handbook of fillers and reinforcements for plastics, ed. S. Katz, Van Nostrand, New York 1978.

Recenzent
Józef Koszkuł