

Univerza v Ljubljani

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Katedra za polimerno inženirstvo, organsko kemijsko tehnologijo in materiale

Urška Šebenik, Branko Alič

NAVODILA ZA VAJE IZ POLIMERNIH MATERIALOV

Skripta za vaje

2013

UVOD

Vaje:

- 1. vaja:** Sinteza nasičenega poliestra
- 2. vaja:** Zamreževanje nenasičenega poliestra
- 3. vaja:** Izdelava plastisola
- 4. vaja:** Ekstrudiranje plastomerov (LDPE, HDPE, PS, PP)

Navodilo za izdelavo poročila

Poročila oddajte v sedmih dneh po praktično opravljeni vaji. Vaja je opravljena, ko poročilo podpiše asistent. Če asistent zahteva popravilo poročila, je le-to potrebno oddati skupaj z originalnim poročilom v sedmih dneh.

Poročilo naj na prvi strani poročila vsebuje sledeče podatke:

- Ime in priimek študenta
- Študijski program, smer in letnik
- Naslov vaje in datum izvedbe

Poročilo naj vsebuje naslednje točke:

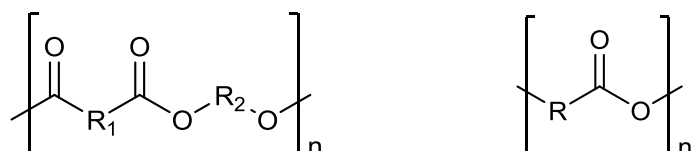
- 1. NAMEN VAJE:** Na kratko opišite namen vaje, to je, katera bistvena znanja naj bi pri vaji osvojili.
- 2. TEORETIČNE OSNOVE:** Na podlagi razpoložljive literature in lastnega predhodnega znanja na kratko podajte teoretične osnove, ki so potrebne za razumevanje vaje, izvedbo eksperimentalnega dela in izračunov.
- 3. OPIS APARATURE, UPORABLJENIH MATERIALOV IN POSTOPKOV:** Na kratko naštejite in opišite aparaturo in opremo, ki ste jih uporabljali. Naštejte materiale, ki ste jih uporabljali in opišite postopek izvedbe vaje.
- 4. MERITVE IN IZRAČUNI:** Navedite vse med eksperimentom izmerjene vrednosti, izračune in izračunane vrednosti. Izmerjene in izračunane vrednosti so urejene v tabelah, ki naj prikazujejo ustrezno odvisnost. Tabele naj imajo naslov, ki natančno pove za kakšno odvisnost gre.
- 5. REZULTATI:** Rezultati so podani v tabelah in grafih. Tabele in grafi naj imajo naslov, ki natančno pove za kakšno odvisnost gre. Grafi naj imajo ustrezno označene osi, na katerih so vedno izpisane tudi enote. Če je potrebno, graf opremite z legendo. V primeru velike napake v vrednosti določene eksperimentalne meritve, jo lahko izpustite pri risanju grafa, če bi le-ta preveč popačila oziroma zabilisala trend ostalih eksperimentalnih meritev.
- 6. KOMENTAR:** Komentirajte dobljene rezultate. Ne pišite povzetka poteka eksperimenta, ampak razložite ugotovitve. **V razlagi se sklicujte na grafe in tabele.** Če je prišlo pri eksperimentalnem delu do napake, jo navedite in poskusite pojasniti zakaj je prišlo do napake in kako je to vplivalo na rezultate. Pojasnite tudi vzrok za možne "nepravilne" rezultate glede na pričakovanja oziroma teorijo.

1. vaja: Sinteza nasičenega poliestra

1 TEORETIČNE OSNOVE

POLIESTRI

Poliestri so makromolekule, za katere je značilna estrska skupina -COO- v glavni verigi. Med poliestre zato ne spadajo polimeri, ki imajo estrsko skupino v stranski verigi (npr. polivinilacetat, poliakrilati, estri celuloze itd). Glede na strukturo polimerne verige ločimo dva tipa poliestrov.

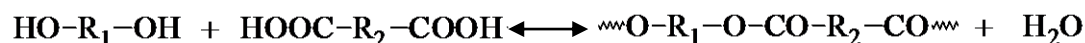


Glede na vrsto skupin R, R₁, R₂ poznamo nasičene in nenasičene, aromatske in alifatske poliestre, ki se med seboj ločijo po svojih fizikalno-kemijskih lastnostih in uporabi. V praksi pri sintezi poliestrov pogosto uporabljamo zmesi različnih kislin ali alkoholov, pri čemer dobimo kopolimere.

Poliestre lahko sintetiziramo na različne načine, od katerih so tehnično pomembni le:

- stopenjska polimerizacija dvofunkcionalnih kislin ali njihovih derivatov in dvo- ali večfunkcionalnih alkoholov,
- alkoholiza kislinskih kloridov dvofunkcionalnih kislin z večfunkcionalnimi alkoholi,
- preestrenje,
- samokondenzacija hidroksi kislin,
- odpiranje laktonskega obroča.

Stopenjska polimerizacija dvofunkcionalnih kislin ali njihovih derivatov in dvo- ali večfunkcionalnih alkoholov:



Reakcija polimerizacije se navadno najprej vodi pri nižji temperaturi (cca. 100°C), da nastanejo monoestri, nato pa pri višji temperaturi (160-200°C), da poteče polikondenzacija do nastanka dolgih linearnih verig.

Za pospešitev reakcije lahko dodajamo tudi različne katalizatorje, ki so lahko protonske kisline (p-toluensulfonska), Lewisove kisline, titanovi alkoksidi...

Pri reakciji, ki je povratna (reverzibilna) nastaja kot stranski produkt voda. Da premaknemo reakcijo v smer nastajanja poliestra, je potrebno vodo, ki nastaja pri reakciji, iz sistema odvajati. Odvajanje vode iz sistema lahko izvedemo na tri načine:

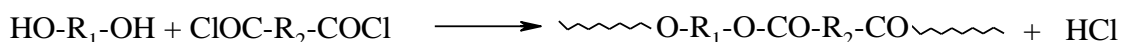
- Plinsko transportni postopek: V reaktor uvajamo inertni plin (N₂, CO₂), s katerim pospešujemo odhlapevanje vode.
- Vakuumski postopek: Znižanje pritiska v reaktorju poveča odhlapevanje vode. Ta postopek je običajno povezan s plinsko transportnim tako, da istočasno pri priključenem vakuumu uvajamo inertni plin. Ta postopek je tudi največ v uporabi.
- Azeotropni postopek: Dodano topilo tvori z vodo azeotropno zmes in to zmes oddestiliramo iz sistema, kjer najprej kondenzira, nato pa se fazi ločita. Topilo mora imeti naslednje lastnosti: topi smolo, ima visoko vrelišče, z vodo tvori azeotropno zmes. Običajno uporabljamo topila: toluen, ksilen, benzen... Dobra stran tega postopka je, da z njim vodo razmeroma dobro odstranjujemo iz sistema, s tem pa tudi znižamo viskoznost reakcijske zmesi, tako da dobimo bolj definirane produkte.

Tvorba linearnega poliestra poteka po stopnjah. Če imamo kot izhodne surovine bifunkcionalne komponente (ftalna kislina, etilen glikol), najprej nastane primarni ester, ki ima hidroksilno in karboksilno skupino, na kateri se izmenoma vežeta kislina oz. alkohol, lahko pa tudi oligomerne in polimerne molekule, do nastanka dolge linearne verige.

Če pa je funkcionalnost enega od reaktantov več kot dva (glicerol), najprej zreagirajo primarne -OH (hidroksilne) skupine, nato pa se kislina veže še na sekundarno -OH skupino, pri čemer nastane razvejana in zamrežena struktura.

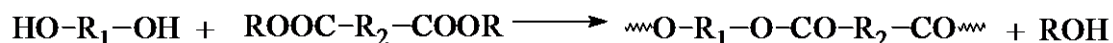
Razvejana ali pa že delno zamrežena struktura poliestra povzroča delno netopnost v topilih. To točko imenujemo "gel točka". Tak produkt je v industriji barv in lakov povsem neuporaben, zato je potrebno izračunati stopnjo konverzije, pri kateri pride do želiranja, in reakcijo pravočasno ustaviti.

Alkoholiza kislinskih kloridov dvofunkcionalnih kislin s polifunkcionalnimi alkoholi:

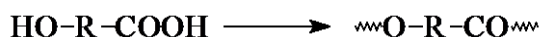


Preestrenje:

Najprej sintetiziramo estre z nižjim tališčem, ki jih je enostavno čistiti (običajno metilestre in fenilestre). Nato jih segrevamo s potrebnim alkoholom ob prisotnosti katalizatorja. Metodo običajno uporabljamo za sintezo polietilentereftalata (PET).

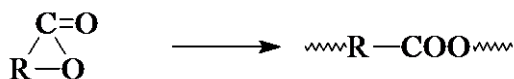


Samokondenzacija hidroksi kislin.



Ta reakcija je komercialno najmanj uporabna za sintezo poliestrov.

Odpiranje laktonskega obroča.

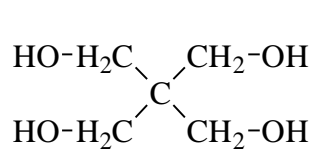


NASIČENI POLIESTRI

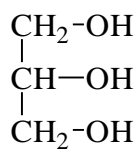
Nasičene poliestre delimo na *modificirane* (alkidne smole) in *nemodificirane*. Nemodificirane poliestre največ uporabljajo v tekstilni industriji (vlakna), za izdelavo steklenic, filmov, poliestrskih mehčal itd. Posebna skupina poliestrov so polikarbonati, ki so prozorni in imajo dobre toplotne in fizikalne lastnosti.

NEKATERE SUROVINE ZA PROIZVODNJO POLIESTROV

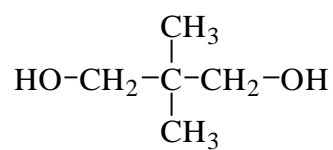
Polioli:



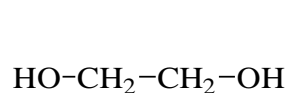
pentaeritritol



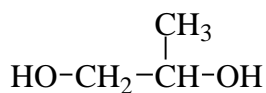
glicerol



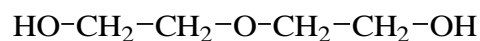
neopentil glikol



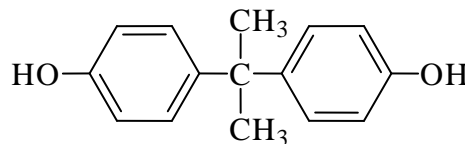
etilen glikol



1,2-propilen glikol

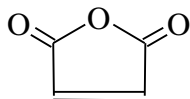


dietilen glikol

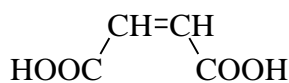


Bisfenol A

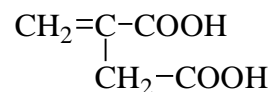
Kislina in njihovi derivati:



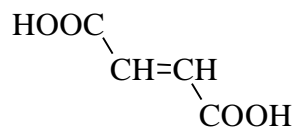
malein anhidrid



maleinska kislina



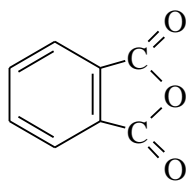
itakonska kislina



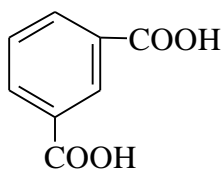
fumarna kislina



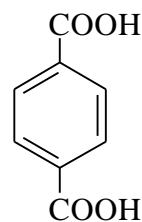
adipinska kislina



ftalanhidrid



izoftalna kislina



tereftalna kislina

2 NALOGA

Sintetizirajte nasičeno poliestersko smolo iz anhidrida ftalne kisline (AFK) in glicerola v molskem razmerju 1:2 z azeotropnim postopkom. V ta namen uporabite ksilen. Med polimerizacijo spremljajte kislinsko število in konverzijo karboksilnih skupin. Potek reakcije spremljajte tudi s pomočjo IR spektroskopije.

3 POTEK DELA

Laboratorijski pribor: reaktorski komplet (reaktor 1000 mL, pokrov, obroč, nosilec, stojalo, pogonski motor mešala, stekleno mešalo, vodilo mešala), nastavek za azeotropno destilacijo, vodni hladilnik, digitalni termometer, uvajalka za dušik, laboratorijska železnina, reducirni ventil, grelni plašč, dvizna mizica, regulator napetosti, tehtnica, precizna tehtnica, magnetno mešalo, merilna valja, laboratorijska žlica, aluminijasta folija, aluminijasta pločevina, ledena kopel, erlenmajerice, avtomatska bireta.

Aparature: FT-IR spektrometer z ATR celico.

Materiali: anhidrid ftalne kisline, glicerol, ksilen, dušik v jeklenki, mešanica toluen:etanol (2:1), 0,1 % fenolfalein v etanolu, 0,1 M etanolni KOH.

Potek dela: 92,5 g anhidrida ftalne kisline zatehtajte direktno v reaktor, v čašo zatehtajte 115 g glicerola in z merilnim valjem odmerite 5 ml ksilena (~ 4,5 g). Glicerol in ksilen dodajte v reaktor, zaprite in in ob pomoči asistenta sestavite reaktorski sistem. Mešala še ne vklaplajte. Za lažjo kontrolo temperature je grelni plašč priključen na električno omrežje preko regulatorja, ki ima 10 stopenj. Višja stopnja pomeni daljši časovni interval dovajanja električne napetosti na grelni plašč. Ob pričetku segrevanja lahko stopnjo na regulatorju nastavite na vrednost 10, kar pomeni neprekinjeno dovajanje električne napetosti le za krajši čas (do 110°C). Med segrevanjem vsebine reaktorja se le-ta utekočinja in bistri. Da ta proces pospešite, nekajkrat ročno zavrtite mešalo. Ko temperatura v reaktorju doseže 110°C, začnite stopnjo na regulatorju ustrezno zniževati (na ta način preprečite nenaden in previsok dvig temperature v reaktorju) in vklopite mešalo! Vsebino reaktorja previdno, ob stalnem spremljanju temperature in regulaciji (spreminjanje stopnje regulatorja in spuščanje/dviganje grednega plašča) segrejte na ustrezno temperaturo (170°C, 180°C, 190°C oz. 200°C – po dogovoru z asistentom).

Ko temperatura doseže dogovorjeno temperaturo, začnite reaktor preprihovati z inertnim plinom (dušikom) in začnite vzorčiti vsebino reaktorja za analizo kislinkega števila. Vzorce iz reaktorja za določevanje kislinkega števila jemljete na 15 minut. Pri tem si pomagajte s stekleno cevko (vedno vzemite novo). Ob vsakokratnem vzorčenju ne pozabite izklopiti mešala in ga potem spet vklopiti. Snemanje IR spektrov izvedite pri treh reakcijskih časih (pri 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 ali 120 minutah vodenja reakcije) po predhodnem dogovoru z asistentom. Za snemanje IR spektrov ob dogovorjenem času iz reaktorja s stekleno cevko odvezmite večjo količino vzorca s stekleno cevko in ga nanesite na urno steklo, da se ohladi.

Snemanje IR spektrov z ATR celico: Ohlajen vzorec previdno nanesite na ZnSe ploščico ATR merilne celice FTIR spektrometra, ploščico vstavite na ustrezno mesto v IR spektrometer in posnemite IR spekter vzorca. Pred začetkom snemanja IR spektrov vzorcev je potrebno posneti ozadje. Po izmerjenem IR spektru vzorca ZnSe ploščico previdno očistite z acetonom in stančevino.

Snemanje IR spektrov s pomočjo priprave KBr tabletke: V ahatno terilnico zatehtajte 1 mg vzorca smole in previdno dodajte 50 mg suhega KBr. Zmes dobro strite in homogenizirajte. Dobljeno zmes nato v primernem orodju stisnite v tableto. Zelo pomembno je, da je vzorec čim bolj fino uprašen, saj tako nastanejo tablete, ki so prosojnejše in dajejo boljše spektre. Dobljeno KBr tabletko vstavite v IR spektrometer na ustrezno mesto in posnemite spekter vzorca. Pred snemanjem spektrov vzorcev je potrebno posneti spekter ozadja.

Reakcijo pri konstantni temperaturi vodite 120 min.

Po pretečenem času s pomočjo asistenta reaktor razstavite in še vročo poliestersko smolo izlijte v pločevinasto posodico. Pozor - nevarnost opeklin!

Po končani sintezi primerjajte spektre vzorcev reakcijske zmesi s spektri izhodnih monomerov (že posneti) ter s pomočjo tabel s karakterističnimi IR nihaji (Priloge) določite karakteristične vrhove za posamezne funkcionalne skupine monomerov (glicerola, ftalanhidrida) in produkta (poliestra).

4 MERITVE IN IZRAČUNI

Določanje kislinskega števila:

V 250 mL erlenmajerico zatehtajte ~0,250 g smole (vzorca) in jo raztopite v 50 mL topila (toluen:etanol = 2:1). Smola se slabo topi, zato erlenmajerico pokrijte z aluminijasto folijo in jo segrejte na magnetnem mešalu brez mešanja do vrenja. Vsebini v erlenmajerici po ohladitvi v ledeni kopeli dodajte 2 kapljici indikatorja fenolftaleina in titirajte z 0,1 M KOH v etanolu. Z enako količino topila naredite tudi slepi poskus (titracijo samo topila uporabljenega za raztapljanje vzorcev smole).

Kislinsko število pove, koliko mg KOH je potrebno za nevtralizacijo karboksilnih skupin v 1 g vzorca.

$$K.Š. [\text{mg KOH/g}] = \frac{M_{\text{KOH}} \cdot C_{\text{KOH}} (a - b)}{z},$$

kjer so:

$M_{\text{ftalanhidrid}}$... molska masa ftalanhidrida (148,11 g/mol)

M_{KOH} ... molska masa KOH (56,11 g/mol)

C_{KOH} ... molska koncentracija KOH raztopine (0,1 M)

a...porabljeni volume raztopine KOH za vzorec smole (ml)

b...porabljeni volume raztopine KOH v mL za slepi poskus

z...zatehta vzorca smole v g

Izračun konverzije karboksilnih skupin:

$$\alpha(\text{COOH}) = \frac{K.Š.(t=0) - K.Š.(t=t)}{K.Š.(t=0)}$$

kjer je:

$K.Š. (t=0)$...kislinsko število na začetku polimerizacije (v času 0) in ga morate teoretično izračunati na podlagi zateht reaktantov,

$K.Š. (t=t)$...kislinsko število med polimerizacije (ob času t) in ga morate eksperimentalno določiti (izračunati).

5 REZULTATI

Kot rezultat dela podajte grafa odvisnosti kislinskega števila in konverzije od časa sinteze. Priložite tudi IR spektre izhodnim monomerov in vzorcev reakcijske zmesi ter na njih označite karakteristične absorpcijske vrhove značilne za vibracije določenih funkcionalnih skupin.

2. vaja: Zamreževanje nenasičenega poliestra

1 TEORETIČNE OSNOVE

NENASIČENE POLIESTRSKE SMOLE

Nenasičene poliestrske smole so raztopine nenasičenih poliestrov v kopolimerizirajočih topilih. Nenasičeni poliestri, ki jih uporabljamo v smolah, so nizkomolekularni polimeri z molsko maso okoli 2000. Sintetiziramo jih s **stopenjsko polimerizacijo različnih glikolov z nenasičenimi in nasičenimi kisljinami**. Z nenasičenimi kisljinami uvedemo v molekulo dvojne vezi, katere lahko kasneje zamrežimo. Z nasičenimi kisljinami zmanjšamo stopnjo nenasičenja, s tem pa gostoto premreženja in krhkost končnih produktov.

Od alkoholnih komponent največ uporabljamo 1,2-propilen glikol. Za povečanje odpornosti proti lugom in atmosferskim vplivom uporabljamo tudi bisfenol A.

Od nenasičenih kislin največ uporabljamo maleinsko kislino, oziroma njen anhidrid. Med nasičenimi kisljinami največ uporabljamo o-ftalno kislino, oziroma njen anhidrid. Izofthalno kislino uporabljamo za sintezo poliestrov z izboljšano temperaturno stabilnostjo in boljšo odpornostjo proti vodi ter alkalijam.

Sinteza nenasičenih poliestrskih smol

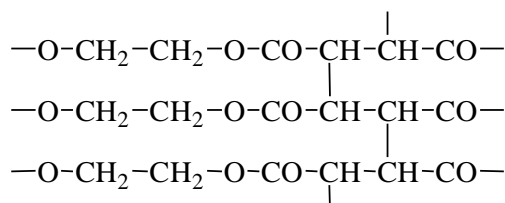
Nenasičene poliestrske smole v industriji največkrat sintetizirajo po šaržnem postopku, nekatere vrste smol pa lahko sintetizirajo tudi kontinuirno.

Pri šaržnem postopku v reaktor najprej uvedejo diol in ga segrejejo na približno 100 °C. Nato dodajo potrebne kisline ali anhidride, ki z diolom reagirajo v monoestre in diestre. Pri tem uporabljajo rahel prebitek diola, ker pri reakciji izpareva. Zmes reaktantov ob stalnem mešanju segrevajo več ur pri temperaturi 150-200 °C. Pri tem nastajata poliestri in voda. Da preprečijo predčasno zamreževanje dvojnih vezi, morajo reaktor preprihovati z inertnim plinom, običajno s CO₂ ali N₂. Za lažje odstranjevanje vode lahko dodajo organsko topilo (ksilen, toluen), ki z vodo tvori azeotropno zmes. Reakcijo spremljajo z določevanjem kislinskega števila in jo zaključijo, ko je doseženo želeno kislinsko število. Kislinsko število pove, koliko nezreagiranih –COOH skupin vsebuje produkt. Gretje izklopijo in pustijo, da ksilen izpari. Poliestri ohladijo pod temperaturo vrelišča monomera (običajno stiren) in prečrpajo v rezervoar z monomerom, kateremu dodajo potrebno količino inhibitorja. Količina monomera v smoli je običajno 35-45 %. Monomer ima dve funkciji: deluje kot topilo in omogoča, da ima produkt nizko viskoznost, pri zamreževanju pa isti monomer kopolimerizira z nenasičeno poliestrsko smolo. Zamreženi produkti imajo dobre mehanske lastnosti in dobro kemijsko odpornost.

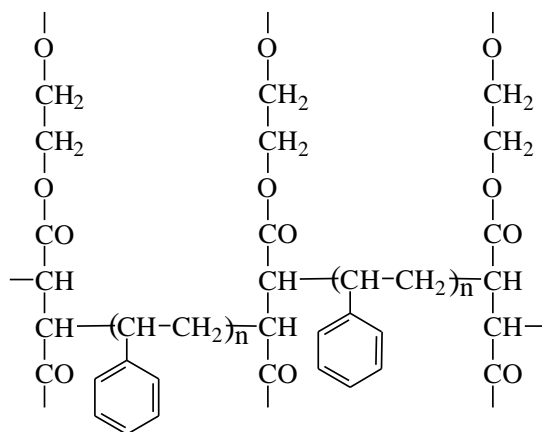
Zamreževanje nenasičenih poliestrskih smol

Zamreževanje ali utrjevanje nenasičenih poliestrskih smol je **radikalska kopolimerizacija monomera z nenasičenimi molekulami poliestra**.

Če bi zamrežili nenasičene poliestre brez monomera, bi dobili tehnično neuporabne produkte, ki so zaradi kratkih vezi zamreženja krhki in niso odporni proti alkalijam.



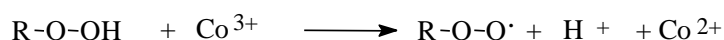
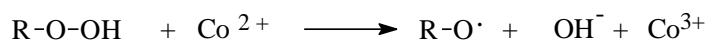
Monomer se vgradi med molekule poliestra in s tem izboljša fizikalne lastnosti in kemijsko stabilnost.



Kot monomer je največ v uporabi stiren, ker je poceni in ima dobre fizikalne lastnosti. Uporabljajo pa še metilmetakrilat, akrilonitril, divinilbenzen itd.

Kopolimerizacijo običajno sprožimo z **radikalnimi iniciatorji**, ki pod vplivom toplote ali UV svetlobe razpadejo na radikale. Inicijator izberemo glede na način dela, ceno, temperaturo utrjevanja... Za zamreževanje pri povišani temperaturi običajno uporabljamo perokside, kot je dibenzoil peroksid (BPO). Poleg BPO pa se uporabljajo še lauril peroksid (LPO), t-butil peroksi benzoat, t-butil kumil peroksid...

Za zamreževanje pri sobni temperaturi največkrat uporabljamo iniciator metiletilketon peroksid (MEKP), ki je zmes različnih peroksidov in hidroperoksidov, lahko pa tudi cikloheksanon peroksid (CHP) in acetilacetone peroksid (AAP). Ti iniciatorji pri sobni temperaturi sicer sprožijo polimerizacijo, vendar je ta zelo počasna. Zato dodajamo še **akceleratorje**, ki pospešijo razpad iniciatorja na radikale.



Akceleratorji so običajno razna kobaltova mila, kot so naftenati ali oktoati. Uporabljajo pa se tudi terciarni amini. Pri delu je potrebno najprej vmešati v smolo akcelerator in šele potem iniciator, kajti zmes obeh lahko eksplodira. S spreminjanjem količine iniciatorja in akceleratorja vplivamo na čas zamreženja, ki je lahko od nekaj minut do več ur.

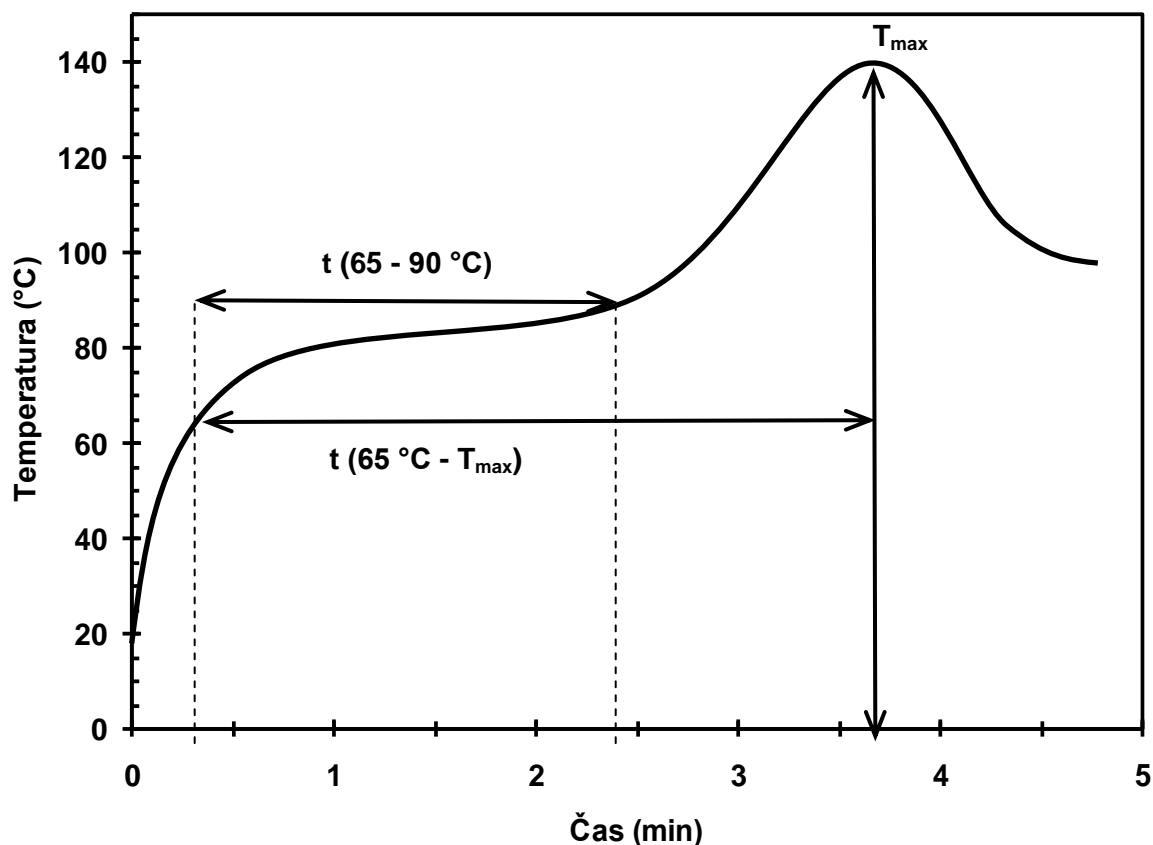
Določanje reaktivnosti nenasičenih poliestrskih smol

Ker je polimerizacija eksotermna reakcija, se pri zamreževanju temperatura smole poviša. Iz hitrosti višanja temperature pa lahko sklepamo na reaktivnost, ki je odvisna od števila dvojnih vezi, vrste monomera in smole. Obstajajo različni standardi za določitev reaktivnosti, katerih princip je enak, razlikujejo pa se v količini dodanega iniciatorja, temperaturi in načinu merjenja spremembe temperature. Slovenija je za določanje reaktivnosti nenasičenih poliestrskih smol sprejela dva standarda, in sicer SIST ISO 584 in SIST ISO 2535.

Če pri konstantnih pogojih (temperatura, vrsta in koncentracija iniciatorja) utrjujemo različne smole in pri tem merimo časovno odvisnost naraščanja temperature, dobimo v diagramu temperature v odvisnosti od časa različne krivulje. Osnovna krivulja je za vse enaka:

Reaktivnost smole podajamo s tremi parametri:

- čas, v katerem se temperatura dvigne od 65°C do 90 °C (minute),
- čas, v katerem se temperatura dvigne od 65°C do maksimalne dosežene temperature T_{\max} (minute),
- maksimalna dosežena temperatura T_{\max} . (°C).



Graf: Časovna odvisnost temperature pri reakciji zamreževanja nenasičenega poliestra

Predelava nenasičenih poliestrskih smol

Nenasičene poliestrske smole običajno uporabljamo kot vezivo za izdelavo s steklenimi vlakni ojačanih izdelkov. Uporabljamo lahko samo steklena vlakna in nenasičeno poliestrsko smolo, lahko pa dodajamo tudi druga polnila, s katerimi vplivamo na lastnosti ali ceno izdelka. Glede na obliko ali potrebno število izdelkov lahko poteka proizvodnja po enem od sledečih načinov: ročno laminiranje, nabrizgavanje vlaken (Spray-up), oblikovanje v stiskalnici in stiskanje v kalupih, pultruzija.

Uporaba nenasičenih poliestrskih smol

Najpomembnejša področja uporabe: veziva za ojačane izdelke (kot so plošče, cisterne za gorivo, čolni raznih velikosti, od majhnih kajakov in kanujev do velikih vojaških minolovcev, čelade, cevi, palice, profili...), lepila, veziva (za umetne betone, za izdelavo umetnega marmorja)...

2 NALOGA

Spremljajte eksotermno reakcijo zamreževanja nenasičenega poliestra pri povišani temperaturi (70 °C, 75 °C ali 80 °C) s stirenem s tremi različnimi količinami izbranega iniciatorja (na voljo različni iniciatorji) po dogovoru z asistentom. Med zamreževanjem spremljajte spreminjanje temperature mešanice z digitalnim termometrom. Zamreževanja nenasičenega poliestrske smole izvedite tudi s pomočjo DSC-ja (izotermni in dinamični temperaturni program).

3 POTEK DELA

Laboratorijski pribor: precizna tehtnica, termostatorirana vodna kopel, stojalo, prižema, mufa, epruveta, aluminijasta folija, silikonska mast, digitalni termometer, štoparica, laboratorijska žlica.

Aparature: DSC

Materiali: nenasičena poliestrska smola COLPOLY 2701 (nenasičen poliestrer raztopljen v stirenu), dibenzoil peroksid (BPO, 70 %), azobisisobutironitril (AIBN, 98 %), bis(4-tert-butilcikloheksil) peroksidikarbonat (Perkadox 16, 95 %), dilauoil peroksid (99 %).

Potek dela:

Zamreževanje pri povišani temperaturi: V čašo ob stekleni palčki zatehtajte ~10 g nenasičene poliestrske smole, dodajte 1 % izbranega iniciatorja (po predhodnem dogovoru z asistentom) glede na zatehtano maso smole (iniciator zatehtajte na papirček) in mešajte toliko časa, da se iniciator popolnoma raztopi. **Upoštevajte, da iniciator ni 100 %**. Nato vse skupaj izlijte v epruveto in vstavite tipalo digitalnega termometra, katerega ste prej namazali s silikonsko mastjo in tesno ovili z aluminijasto folijo (~5 cm). Smola v epruveti ne sme segati preko folije. Epruveto vpnite v prižemo in jo potopite v termostatorirano vodno kopel (70, 75, 80 °C - za izbrano temperaturo kopeli se dogovorite z asistentom) tako, da je nivo vsebine epruvete pod nivojem vode ter prižemo privijte na stojalo. V trenutku, ko postavite epruveto v vodno kopel, začnite meriti čas in temperaturo, ki jo odčitavate vsakih 15 sekund. Z merjenjem končajte, ko temperatura pade za 5 °C pod najvišjo izmerjeno vrednostjo (minimalno 8 meritev po začetku padanja temperature). Po končani meritvi iz epruvete izvlecite tipalo digitalnega termometra in celoten postopek ponovite z dodatkom 1,5 % in 2 % iniciatorja.

Termična analiza reakcijske mešanice z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC):

V aluminijast 40 µL lonček zatehtajte ~10 mg reakcijske zmesi (mešanice smole in iniciatorja). Lonček pokrijte s preluknjanim aluminijastim pokrovčkom in zatesnite lonček v stiskalnici. Lonček z vzorcem vstavite na ustrezno mesto (sample) v merilni celici DSC instrumenta in začnite z meritvijo po ustreznem temperaturnem programu (izotermno pri 80 °C, dinamično v območju od 20°C do 200°C s hitrostjo 5°C/min, 10 °C/min oz. 20°C/min; po dogovoru z asistentom). Dobljene termograme obdelajte s pomočjo asistenta.

4 MERITVE IN IZRAČUNI

Izračunajte koliko 70 % dibenzoil peroksida morate dodati vaši zatehti nenasičene poliestrske smole, da bo dodatek iniciatorja 1 %, 1,5 % oz. 2 % glede na maso smole.

V tabeli podajte izmerjene temperature v 15 sekundnih intervalih pri spremljanju zamreževanja nenasičenega poliestra pri izbrani povišani temperaturi z uporabo 1 %, 1,5 % in 2 % dodatka iniciatorja.

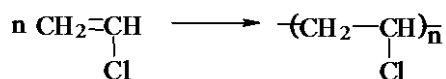
5 REZULTATI

Narišite graf, ki prikazuje časovno odvisnost temperature med zamreževanjem nenasičenega poliestra s stirenom pri povišani temperaturi pri uporabi 1 %, 1,5 % in 2 % iniciatorja. Iz grafa odčitajte parametre, s katerimi podajamo reaktivnost smole. Priložite termograma zamreževanja nenasičene poliestrske smole izvedene z DSC, podajte entalpijo zamreževanja nenasičene poliestrske smole in komentirajte razlike med posameznimi termogrami oz. vzorci.

3. vaja: Izdelava plastisola iz polivinilklorida

1 TEORETIČNE OSNOVE

PVC pridobivamo z radikalsko polimerizacijo vinilklorida v masi, emulziji in suspenziji.



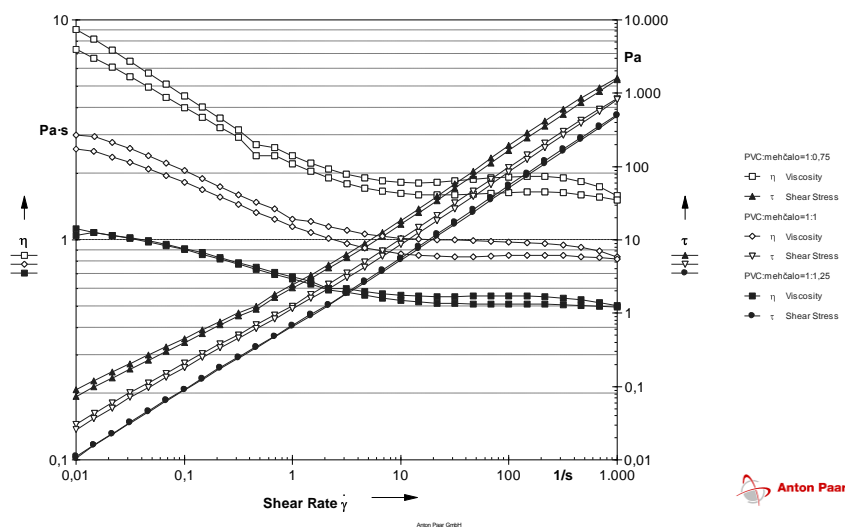
Običajni komercialni PVC je amorfen polimer s 55 % sindiotaktične strukture, s stopnjo kristaliničnosti okoli 5 %, s temperaturo steklastega prehoda okoli 80 °C in gostoto 1400 kg/m³. Odporen je na nepolarna topila, manj pa na polarna. Edini pravi topili za PVC sta tetrahidrofuran in cikloheksanon, slabše pa je topen v nekaterih ketonih, halogeniranih ogljikovodikih in aromatih.

Sam PVC ima relativno slabe uporabne lastnosti. Je **krhek**, zmečka se pri temperaturi 70 – 80 °C, razgrajuje ga svetloba, **termični razpad** pa se začne že pri 100 °C. Pri termičnem razpadu nastaja **HCl**, ki reakcijo razpada še pospešuje. Pri tem nastajajo v polimerni verigi **konjugirane dvojne vezi**. Zaradi termičnega razpada in sestave plinov, ki nastanejo pri gorenju, ga poskušajo nadomestiti z drugimi polimeri. Med dobre lastnosti pa štejemo kemijsko odpornost in zmanjšano gorljivost.

Termično stabilnost PVC-ja izboljšamo z uporabo stabilizatorjev. Trdoto in krhkost PVC-ja zmanjšamo z dodatki mehčal, ki omogočijo tudi lažjo predelavo. Z večanjem deleža mehčal se manjša natezna trdnost, poveča pa se udarna žilavost in raztezek pri pretrgu.

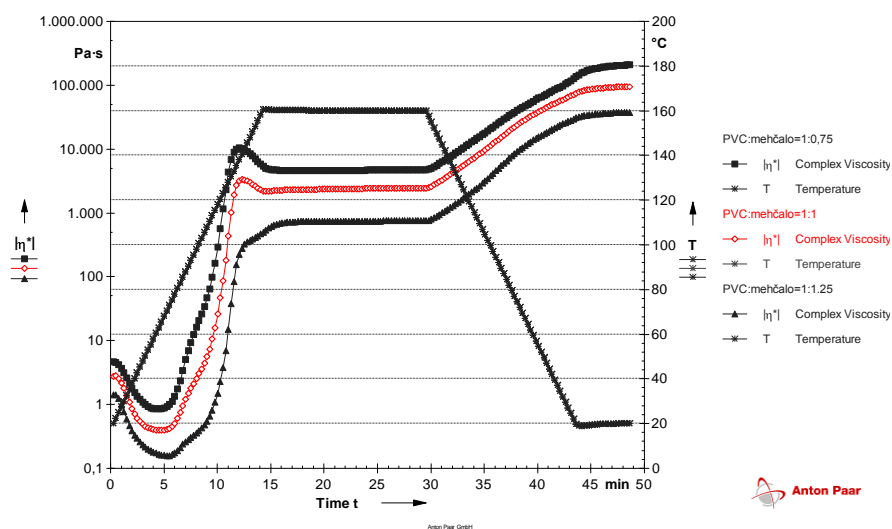
Plastisol

Plastisol je mešanica PVC-ja in mehčala, dodamo pa ji lahko še stabilizatorje, pigmente, polnila, itd. Lastnosti plastisola so odvisne od tipa mehčala ter velikosti in porazdelitve delcev PVC-ja. Za plastisole se običajno uporablja emulzijski PVC z velikostjo delcev 0,2 - 1,5 μm. Med delci PVC-ja so praznine, katere zapolni dodano mehčalo. Viskoznost disperzije PVC delcev v mehčalu pada z povečevanjem količine dodanega mehčala – delež dispergirane faze se znižuje. Viskoznost pa se bistveno zmanjša šele, ko dodamo več mehčala, kot je praznega prostora. Če so delci PVC-ja enakih velikosti, so med njimi večje praznine, kot če imamo delce različnih velikosti, ker se v prostor med večjimi delci lahko vrinejo manjši delci. Zato je ob nespremenjeni količini dodanega mehčala viskoznost disperzije PVC-ja z delci enake velikosti višja od viskoznosti PVC-ja z različno velikimi delci. Da se izognemo potrebi po prevelikih količinah mehčala za zagotavljanje prave viskoznosti, se emulzijskemu PVC-ju dodaja tudi suspenzijski PVC, ki ima večje delce.



Slika: Spreminjanje viskoznosti in strižne napetosti s strižno hitrostjo plastisolov z različnim masnim razmerjem PVC:mehčalo.

Plastisole predelujemo pri povišani temperaturi, zato je zelo pomembno poznavanje njihove viskoznosti ter odvisnosti le-te od temperature. Z višanjem temperature viskoznost disperzije PVC delcev v mehčalu najprej pada zaradi padanja viskoznosti mehčala s temperaturo. Po določenem času, ki je odvisen od temperature, pa začnejo PVC delci nabrekati z mehčalom (želiranje), zato viskoznost naraste. Želiranje PVC-ja **ni posledica kemijske reakcije**, je le fizikalen proces. Plastisol je trdna, elastična snov.



Slika: Spreminjanje kompleksne viskoznosti s časom pri dinamičnem temperaturnem programu pri predelavi plastisolvov z različnim razmerjem PVC:mehčalo.

Mehčala delimo na monomerna (dibutilftalat, dioktilftalat, diizononil ftalat, trikrezilfosfat) in polimerna (nasičeni poliestri glikolov in dvobaznih kislin, epoksidirana olja, etilenvinilacetat).

Uporaba PVC

PVC je pogosto uporabljan polimer, kar je presenetljivo glede na njegove relativno slabe lastnosti. Razlog za tako široko uporabo PVC-ja je njegova sposobnost mešanja z različnimi mehčali, polnili in predvsem stabilizatorji, s katerimi mu izboljšamo fizikalne lastnosti. Izdelki iz PVC-ja so zato lahko trdi in krhki, žilavi ali celo elastični. Za trde izdelke običajno uporabljamo PVC, sintetiziran s suspenzijsko polimerizacijo in polimerizacijo v masi. Trdi PVC je odporen na atmosferske vplive in je težko gorljiv, zato ga veliko uporabljajo v gradbeništvu za okenske okvire, rolete, cevi in plošče. Velik del PVC-ja uporabljajo za izolacijo žic in kablov. Za talne obloge običajno uporabljajo kopolimer s 15% vinilacetata. PVC lepila običajno vsebujejo polimerizirajoče mehčalo in jih uporabljajo v avtomobilski industriji.

2 NALOGA

Iz polivinilklorida pridobljenega z emulzijsko polimerizacijo izdelajte plastisole z različnim masnim razmerjem PVC:mehčalo. Z merjenjem viskoznosti pri različnih strižnih hitrostih in merjenjem trdote ugotovite vpliv razmerja na lastnosti plastisola. Z DSC ugotovite spremembo temperature steklastega prehoda PVC-ja in izbranih vzorcev plastisola.

3 POTEK DELA

Laboratorijski pribor: Plastični čaši (250 ml), steklena čaša: (250 ml), stekleni palčki, precizna tehtnica, višje petrijevke, trd ploščati vzvod ali izvijač, Rotacijski reometer Anton Parr MCR301, žarilne kleščice, Shore A instrument, sušilnik.

Materiali: emulzijski PVC v prahu, diizo-nonilftalat (mehčalo), dibazični Pb-fosfit (stabilizator) ali druga ustrežna bazična Pb sol.

Aparature: DSC, FT-IR spektrometer

Potek dela: V predhodno stehtano plastično posodico zatehtajte ustrezno maso PVC in v ustrezno stekleno čašo diizo-nonilftalat (mehčalo). Diizo-nonilftalat dodajte k PVC in s stekleno palčko dobro premešajte. Mešanico nato mešajte z dispergirnim mešalom 5 minut pri hitrosti 100 obratov/min. Del vzorca (1,5 ml) shranite v penicilinko za meritve viskoznosti na reometru. Preostanek zmesi v posodici ob pomoči asistenta vakuumirajte, da odstranite glavnino zračnih mehirčkov v zmesi. Polovico mase vsebine v posamezni posodici izlijte v ustrezno označeno petrijevko. Preostanku v plastični posodici dodajte raztopino stabilizatorja s kapalko (3 % glede na preostanek vsebine v čaši). Dobro premešajte, prelijte vsebino iz steklene čaše v plastični lonček in zmes mešajte na dispergirnem mešalu še 5 minut. Dobljeno zmes po ponovnem vakuumiranju prelijte v drugo petrijevko. **Pozor.** Poskrbite, da bo masa zmesi v petrijevkah primerljiva ($\pm 0,5$ g). Obe petrijevki previdno postavite z žarilnimi kleščami za 30 min v sušilnik segret na 160 °C. Nato petrijevki ohladite na primerni površini (zidak ali okenska polica) na temperaturo primerno za dotik z rokami. S pomočjo izvijača iz petrijevke odstranite plastisol. Nato vzorca plastisola ohladite še v ledeni kopeli. Vzorca obrišite, počakajte 5 minut, da se vzorci termostatirajo na sobno temperaturo, jim po potrebi obrežite rob za lažje merjenje trdote in jim nato izmerite trdoto s Shore A instrumentom. Za vsak vzorec naredite po 15 meritev na različnih mestih.

Pripravite plastisole iz dveh od treh možnih mešanic PVC in mehčala. Mase komponent za pripravo plastisolov so sledeče:

1. 35,6 g PVC in 44,4 g mehčala
2. 40,0 g PVC in 40,0 g mehčala
3. 45,7 g PVC in 34,3 g mehčala

Termična analiza PVC-ja in pripravljenih plastisolov z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC):

V aluminijast lonček velikosti 40 μ L zatehtajte ~10 mg vzorca (PVC, plastisol). Lonček pokrijte s perforiranim (preluknjanim) pokrovčkom in stisnite (zavarite) v stiskalnici. Lonček z vzorcem vstavite na ustrezno mesto (sample) v merilni celici DSC instrumenta in začnite z meritvijo po ustreznem temperaturnem programu (segrevanje od -100 °C do 160 °C s hitrostjo 20 °C/min).

4 MERITVE IN IZRAČUNI

Izračunajte koliko stabilizatorja morate dodati vaši mešanici PVC-ja in mehčala, da bo dodatek 3 % glede na maso mešanice.

V tabelah podajte izmerjene viskoznosti in pogoje pri katerih so bile izmerjene ter izmerjene trdote plastisolov. Izračunajte povprečno trdoto plastisolov ter standardni odklon.

Izračun povprečne vrednosti:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}$$

kjer je X_i izmerjena vrednost trdote in N število meritev.

Izračun standardnega odklona:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N}}$$

5 REZULTATI

Narišite graf viskoznosti v odvisnosti od strižne hitrosti mešanic PVC:mehčalo (logaritemska skala obeh osi). K poročilu dodajte termograme analiziranih plastisolov in PVC-ja ter podajte temperaturo steklastega prehoda izmerjenih vzorcev. Podajte povprečne trdote posameznih vzorcev plastisola in standardni odmik.

4. vaja: Ekstrudiranje plastomerov

1 TEORETIČNE OSNOVE

Predelava polimerov

Odvisno od vrste in proizvodne oblike polimera (plastomeri, duromeri, elastomeri, prah, granulati, raztopina, emulzija) so možne naslednje metode za predelavo polimerov:

- vbrizgavanje
- ekstrudiranje
- stiskanje
- predelava raztopin
- predelava emulzij
- predelava polproizvodov, folij plošč (globoko vlečenje, varjenje, kaširanje, lepljenje...)

Pri predelavi polimerov razlikujemo čisto termične metode, ki bazirajo na fizikalnih fenomenih in metode pri katerih je merodajna kemijska reaktivnost polimerov oz. komponent. Ena od najpomembnejših predelovalnih lastnosti plastomernih polimerov je viskoznost njihovih talin. Medtem ko viskoznost raztopin določamo s standardnimi fizikalno kemijskimi metodami, pa zahteva določevanje viskoznosti in ostalih predelovalnih lastnosti polimerov, ki se predelujejo z vbrizganjem in ekstrudiranjem posebne pristope. Da dobimo produkt z ustrežno kakovostjo in ceno je potrebno poznati optimalne parametre predelave ki so konkretno za ekstrudiranje:

- temperatura taline
- pritisk taline
- pretok taline
- viskoznost taline
- število obratov polža ekstruderja
- navor ekstrudiranja
- medsebojno povezanost oz. odvisnost teh parametrov

Vse te parametre dobimo s pomočjo laboratorijskega ekstruderja plastografa Brabender EC plus, s katerim simuliramo proces ekstrudiranja na industrijski napravi.

Ekstrudiranje

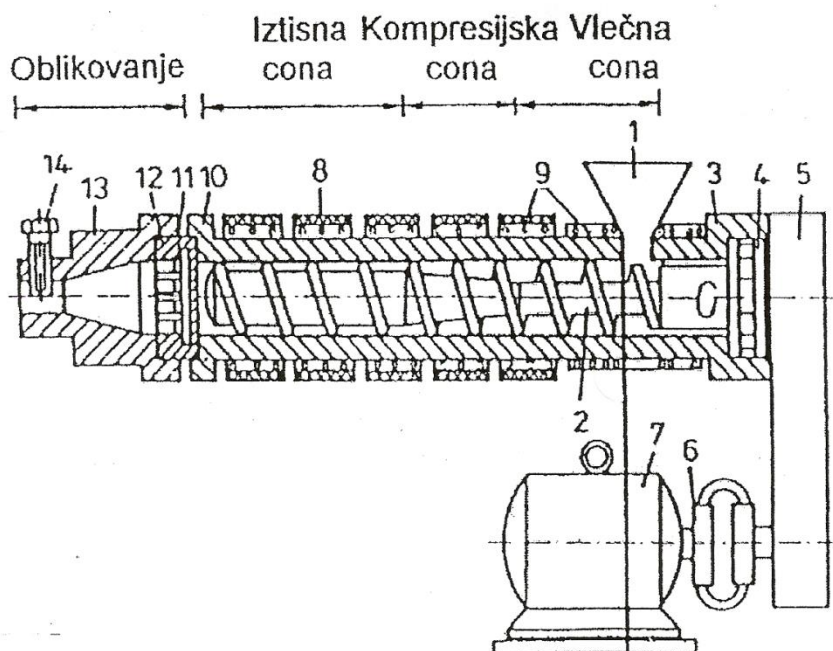
Ekstrudiranje je proces pri katerem granuliran ali praškast material kontinuirno predelujemo v profile (palice, cevi, plošče, folije, vlakna, itd.) lahko pa z ekstrudiranjem izoliramo žice, enostransko ali dvostransko nanašamo prevleko na nosilno plast ali pa dovajamo talino polimera za injekcijsko brizganje.

Največ se uporabljajo enopolžni ekstruderji, za posebne namene pa tudi dvo ali večpolžni ekstruderji. Pri slednjih se lažje kontrolirajo strižne obremenitve ekstrudiranih materialov in se zato uporabljajo za ekstrudiranje mehansko in toplotno občutljivih materialov, kot je npr. PVC.

Ekstruzija poteka tako, da granuliran ali praškast material pada iz dozirnega lijaka preko dozirne odprtine na polž ekstruderja, ki ga potisne skozi ogrevan cilindar. Pri tem se material stali, homogenizira in stisne. Na koncu ekstruderja je šoba skozi katero izhaja izdelek željene oblike, lahko pa ga še dalje preoblikujemo, naprimer pihamo v folije, platenke, ipd. Za izdelavo kvalitetnih in čim cenejših izdelkov je pomembno dobro taljenje in homogeniziranje taline, kar se doseže s pravilnim temperaturnim režimom, frekvenco vrtenja polža in njegovo karakteristiko.

Značilna karakteristika polža je njegova dimenzija. To običajno podamo kot razmerje med premerom (D) v mm in dolžino (L) kot mnogokratnikom premera in kot kompresijsko razmerje, ki nam poda razmerje volumnov polžnega koraka na začetku (ob vstopu materiala) in na koncu polžnega vijaka. **Kompresijo se lahko doseže na dva načina in sicer z zmanjševanjem globine polžnega koraka ali pa s krajšanjem koraka polžnega**

vijaka. Naš laboratorijski ekstruder ima dimenzijo polža D/L 19/25D in možnost izbire polžev s kompresijskim razmerjem 2:1, 4:1 in 4:1 z mešalno glavo.



Slika: Shema enopolžnega ekstruderja: 1 – lijak, 2 – polž, 3 – valj, 4 – tlačni ležaj, 5 – namestitev pogona, 6 – spojka, 7 – pogonski motor, 8 – grelci, 9 – hladila, 10 – prirobnica, 11 – sita, 12 – cedilla, 13 – glava ekstruderja (hkrati tudi šoba), 14 – dušilka.

Dodatki

Polimeri se v čisti obliki le redko predelujejo, običajno se jim dodajajo dodatki, ki od polimera do polimera razlikujejo, tako po vrstah kot po količinah. Običajno se dodajajo:

- polnila (anorganska , organska, aktivna, neaktivna)
- mehčala (zunanja, notranja)
- stabilizatorji (toplotni, UV)
- pigmenti (organski, anorganski)
- dodatki proti gorenju.....

Z dodatki vplivamo na predelovalne, fizikalne in kemijske lastnosti polimerov kakor na kvaliteto in ceno.

Reologija termoplastov

Taline plastomerov pod vplivom gravitacije ne tečejo, zato je določevanje viskoznosti s standardnimi metodami nemogoče. Za pretok skozi kapilaro je vedno potreben dodaten pritisk, zaradi česar ne moremo govoriti o dejanski temveč le o navidezni viskoznosti.

Newtonov zakon ne opiše pravilno dejanskega stanja pri pretoku taline termoplastov. To je točneje ponazorjeno z enačbo:

$$\tau = \eta \cdot \left(\frac{dv}{dy}\right)^n = \eta \cdot \dot{\gamma}^n$$

kjer je:

τ strižna napetost (Pa)

η	navidezna viskoznost (Pas)
v	hitrost toka (m/s)
y	oddaljenost od središča (m)
$\dot{\gamma}$	strižna hitrost (s^{-1})
n	eksponentni faktor (/)

Enačba predstavlja posplošeni Newtonov zakon. Vrednost "n" se giblje od 0.33 do 1. Če je $n = 1$ preide enačba v Newtonov zakon.

Reološke lastnosti plastomerov določujemo po standardu DIN 54811 z merjenjem pritiska in pretoka taline pri ekstrudiranju skozi šobo pravokotnega profila. Za realno ovrednotenje viskoznosti glede na omenjeni standard Brabender plastograf uporablja Rabinowitschevo korektruro.

Za določevanje reoloških lastnosti se uporabljajo tudi kapilarni viskozimetri, pri katerih se pretok taline doseže z batom. Kapilare so običajno okrogle, z uporabo kapilar različnih dimenzij in različnih obremenitev bata lahko merimo reološke lastnosti v zelo velikem območju strižnih hitrosti.

Odvisnost viskoznosti od temperature

Za odvisnost navidezne viskoznosti od temperature navajajo različni avtorji različne enačbe, ki pa so običajno uporabne le za določene polimere ali pa za določena temperaturna območja.

Arrheniusova enačba se glasi:

$$\eta = K \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

kjer je:

η	viskoznost (Pa·s)
K	snovna konstanta
E_a	aktivacijska energija (J/mol)
R	splošna plinska konstanta ($8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
T	absolutna temperatura (K)

Najenostavnejša formula odvisnosti navidezne viskoznosti od temperature je:

$$\eta = \eta_1 \cdot e^{-w(T-T_1)}$$

kjer je:

η	navidezna viskoznost pri temperaturi T (Pa·s)
η_1	navidezna viskoznost pri temperaturi T_1 (Pa·s)
T	absolutna temperatura (K)
w	snovna konstanta (K^{-1})

Snovno konstanto "w" lahko določimo če poznamo navidezne viskoznosti pri dveh temperaturah:

$$w = -\frac{\ln\left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right)}{T_2 - T_1}$$

Ko poznamo snovno konstanto lahko izračunamo navidezno viskoznost pri neki tretji temperaturi. Če prikažemo odvisnost navidezne viskoznosti od temperature v diagramu $\ln \eta = f(1/T)$ dobimo premico.

Za amorfne polimere pri temperaturah nižjih od 100 K nad temperaturo steklastega prehoda prejšnje enačbe ne veljajo. V tem primeru se uporablja Williams-Landel-Ferry-jeva (WLF) enačba:

$$\log \frac{\eta}{\eta_g} = - \left(\frac{17,44 \cdot (T - T_g)}{51,6 + T - T_g} \right) - \log T_g \cdot \frac{\rho_g}{\rho T}$$

kjer je:

η_g	navidezna viskoznost pri temperaturi steklastega prehoda (Pa·s)
η	navidezna viskoznost pri temperaturi T
T_g	temperatura steklastega prehoda (K)
ρ_g	gostota taline polimera pri T_g (kg/m ³)
ρ	gostota taline polimera pri T (kg/m ³)

Učinek pritiska na viskoznost

Predvideva se, da je viskoznost taline plastomera določena z njenim praznim volumnom. Ta je definiran kot razlika med dejanskim volumnom in volumnom, ki bi ga talina zavzela če bi bile molekule tako skupaj, da bi jim bilo gibanje onemogočeno. Povečanje pritiska zmanjša prazen volumen ter povzroči povečanje viskoznosti. Običajno viskoznost narašča linearno s pritiskom.

Računska shema programa za določitev reoloških lastnosti plastomerov s plastografom Brabender EC plus s kapilarno šobo

- določitev navidezne viskoznosti pri uporabi šobe z režo pravokotnega preseka

$$\tau = \frac{\Delta p \cdot H}{2 \cdot L}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{6 \cdot \dot{V}}{B \cdot H^2}$$

$$\eta_s = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\Delta p \cdot B \cdot H^3}{12 \cdot L \cdot \dot{V}}$$

kjer je:

τ	strižna napetost (Pa)
$\dot{\gamma}$	nekorrigirana strižna hitrost (s ⁻¹)
η_s	navidezna viskoznost (Pa·s)
Δp	tlačna diferenca (Pa)
H	višina reže šobe (cm)
L	razdalja med merilnima točkama tlaka v šobi (cm)
B	širina reže šobe (cm)
\dot{V}	volumski iztok taline (cm ³ /s)

- program nadalje podpira Rabinowitschevo korekcijo za določitev dejanske strižne hitrosti $\dot{\gamma}_R$ (s⁻¹):

$$\dot{\gamma}_R = \frac{\dot{\gamma}_R}{3} \left(2 + \frac{d \log \dot{\gamma}}{d \log \tau} \right)$$

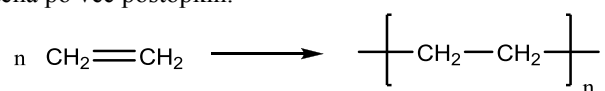
- dejansko viskoznost η (Pas) program izračuna z enačbo:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_R}$$

Pregled posameznih plastomerov

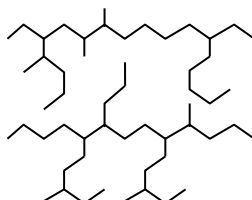
Polietilen

Polietilen sintetiziramo iz etena po več postopkih:



- Visokotlačni postopki za sintezo polietilena nizke gostote (LDPE). Sinteza poteka po mehanizmu radikalske verižne polimerizacije pri visokih tlakih (100-300 MPa) in temperaturah od 150 do 300 °C. Inicijatorji so organski peroksidi.
- Nizkotlačni postopki za sintezo linearnega polietilena nizke gostote (LLDPE), polietilena visoke gostote (HDPE) in polietilena z zelo visoko molekulsko maso (UHMWPE). Sinteza poteka po mehanizmu koordinativne verižne polimerizacije (Ziegler-Natta katalizatorji, kromovi oksidi itd.) pri nizkih tlakih (do 20 Mpa) in temperaturah do 180 °C. Sinteza poteka v raztopini, suspenziji ali v plinski fazi.

Polietilen nizke gostote (LDPE) je razvejan, s tališčem okrog 105-115 °C in nižjo stopnjo kristaliničnosti kot ostali polietileni (45-55 %). Uporaben je v temperaturnem področju od -50 °C do 80 °C.

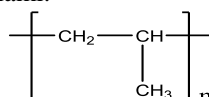


Polietilen visoke gostote (HDPE) je linearen, s tališčem okrog 135 °C in stopnjo kristaliničnosti med 70 in 90 %. Je bolj trd in manj prepusten za pline ter kemično obstojnejši kot LDPE. Ima visok modul elastičnosti. Uporabljamo ga v temperaturnem področju od -50 °C do 120 °C.



Polipropilen

Polipropilen je plastomer z linearnimi molekulami.

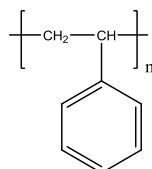


Od polietilena se razlikuje po stranskih -CH₃ skupinah (taktičnost). Polimerizacija propilena (monomera) ne poteka po mehanizmu verižne polimerizacije s prostimi radikali ali ioni, ampak poteka le s koordinativnimi katalizatorji (Ziegler-Natta katalizatorji: TiCl₃, Al(Et)₂Cl, Al(Et)₃), pri čemer nastane pretežno izotaktični polipropilen.

Komercialni polipropilen vsebuje do 90 % izotaktičnega PP s stopnjo kristaliničnosti 50-70 %, temperatura tališča pa je ≈ 170 °C, T_g amorfne faze je pri -20 °C. Območje uporabe je med 0 °C in 160 °C. S povečevanjem amorfne faze se mehanske lastnosti polipropilena slabšajo.

Polistiren

Polistiren je amorfen, običajno ataktičen plastomer. Je trd, tog, krhek in prozoren. Ima dobre mehanske in izolacijske lastnosti. Uporaben je v temperaturnem območju od -50 °C do 75 °C (pod T_g).



Polistiren sintetiziramo z radikalsko verižno polimerizacijo, lahko pa tudi s kationsko, anionsko ali koordinativno polimerizacijo. Najpogosteje polimerizacijo stirena izvajamo v masi in v suspenziji.

Talina polistirena ima nizko viskoznost v širokem temperaturnem območju. Predeluje se pri $T=180-250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2 NALOGA

Določite reološke lastnosti dveh izbranih plastomerov s plastografom Brabender EC Plus pri primerni temperaturi za ekstrudiranje in številu vrtljajev polža od 10 min^{-1} do 80 min^{-1} (8 hitrosti) tako, da določite masni iztok taline iz šobe v g/min pri vsaki hitrosti posebej. Ostale meritve in izračune naprava izvede sama z ustrezno nastavitvijo in programsko podporo po navodilih osebja. Priloži konfiguracijo ekstruderja (dimenzije polža, šobe, temperature, itd.) in podatke o plastomeru. V dogovoru z asistentom posnemite tudi DSC termogram enega od ekstrudiranih plastomerov.

3 POSTOPEK DELA

Uporabljena laboratorijska oprema: Plastograf Brabender EC Plus povezan z osebnim računalnikom z inštalirano ustrezno programsko podporo, steklene čaše, plastična laboratorijska žlica, lopatica iz medenine, kovinski pladenj za ekstrudat, precizna tehtnica.

Uporabljene kemikalije: Plastomeri (LDPE, HDPE, PP, PS) v obliki granulata ali praška.

Varnost pri delu: Uporabljajte zaščitna očala in rokavice odporne na toploto in upoštevajte navodila osebja. Pozor! Možnost opeklin ob dotiku oz. naslanjanju na ekstruderski del naprave s šobo.

Postopek dela: Na ekstruderju Plastograf Brabender EC Plus ob pomoči osebja nastavite ustrezne pogoje za ekstrudiranje izbranega plastomera. Po dosegu nastavljenih parametrov začnite z ekstrudiranjem in izvajanjem meritev pod nadzorom osebja. V dozirno posodo ekstruderja po potrebi dodajate merjeni plastomer in zbirajte ter tehtajte iztok taline iz šobe ekstruderja v določenem času.

Primerna temperature za ekstrudiranje izbranih plastomerov:

LDPE: $180\text{ }^{\circ}\text{C}$

HDPE: $190\text{ }^{\circ}\text{C}$

PS: $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

PP: $230\text{ }^{\circ}\text{C}$

Termična analiza plastomerov z diferenčno dinamično kalorimetrijo:

V aluminijast lonček velikosti $40\text{ }\mu\text{l}$ zatehtajte $\sim 10\text{ mg}$ vzorca (LDPE, HDPE, PP,PS). Lonček pokrijte s perforiranim (preluknjanim) pokrovčkom in stisnite (zavarite) v stiskalnici. Lonček z vzorcem vstavite na ustrezno mesto (sample) v merilni celici DSC instrumenta in začnite z meritvijo po ustreznem temperaturnem programu (segrevanje od $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ s hitrostjo $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$). Dobljene termograme obdelajte s pomočjo asistenta.

4 REZULTATI

Na podlagi meritev in izračunov narišite sledeče grafe:

- viskoznost v odvisnosti od strižne hitrosti (vrednosti z Rabinowitschevo korekcijo). Skala obeh osi naj bo logaritemska. Graf naj vsebuje jasno razvidne eksperimentalne točke in ustrezno trendno črto.
- strižna napetost v odvisnosti od strižne hitrosti (vrednosti z Rabinowitschevo korekcijo). Skala obeh osi naj bo logaritemska. Graf naj vsebuje jasno razvidne eksperimentalne točke in ustrezno trendno črto.
- masni iztok taline v odvisnosti od obratov polža

Poročilu priložite termogram izbranega plastomera in podajte ključne termične lastnosti analiziranih plastomerov (temperaturo steklastega prehoda, temperaturo tališča, talilno entalpijo). Komentirajte dobljene termograme analiziranih vzorcev.

PRILOGE:

Tabela 1: Tipična področja IR-nihanj funkcionalnih skupin.

<i>Strukturni element</i>	<i>Področje (cm⁻¹)</i>	<i>Strukturni element</i>	<i>Področje (cm⁻¹)</i>
C-H (alkani, alkeni)	2800–3100	(C=O) anhidridi	1710–1870
C-H (alkini)	3280–3320	(C=O) kislinski kloridi	1720–1790
O-H	2700–3650	(C=O) peroksi kisline	1740–1820
N-H	3000–3500	(C=O) nasičeni estri	1730–1750
⁺ N-H	2300–2700	(C=O) α,β-nenasičeni estri	1710–1730
S-H	2550–2600	(C=O) enol estri	1740–1800
P-H	2350–2450	(C=O) laktoni	1730–1820
C≡C	2100–2250	(C=O) nasičeni aldehidi	1710–1740
C≡N	2200–2250	(C=O) nenasičeni aldehidi	1650–1720
N ₂ ⁺	2220–2280	(C=O) nasičeni ketoni	1690–1730
S-C≡N	2140–2190	(C=O) nenasičeni ketoni	1650–1730
CO ₂	2370	(C=O) 1,2-diketoni	1700–1770
-N=C=O	2220–2260	(C=O) α-halo ketoni	1720–1770
-N ₃	2130–2170	(C=O) karboksilne kisline	1680–1730
N=C=N	2130–2170	(C=O) amidi	16540–1700
C=C=O	2140–2180	(C=O) β-laktami	1740–1770
N=C=S	1990–2140	(C=O) γ-laktami	1690–1710
C=N ⁺ =N ⁻	2080–2120	(C=O) imidi	1690–1770
C=C=N	1975–2025	(C=O) uretani	1690–1740
C=C=C	1930–1970	(C=O) tioestri	1680–1730

Tabela 2: Izbrani absorpcijski trakovi vezi C-H.

<i>Skupine</i>	<i>Valovno število / cm⁻¹</i>	
Alkilne		
metilna	1380 (š-s) in 1460 (m)	2870 in 2960 (s-m)
metilenska	1470 (m)	2850 in 2925 (s-m)
metinska		2890 (š)
Vinilne		
C=CH ₂	≈ 900m	2975, 3080 (s)
C=CH		3020 (s)
monosubst. alkeni	900 in 990 (m)	
<i>cis</i> -disubstituirani	670–700 (m)	
<i>trans</i> -disubst.	965 (m)	
trisubstituirani	800–840 (s-m)	
Aromatske		
benzen in substit. benzeni		3070 (š)
monosubstituirani benzeni	700 in 750m	
<i>orto</i> disubstituirani	750m	
<i>meta</i> disubstituirani	750–800 (m) in 860–900 (m)	
<i>para</i> disubstituirani	800–860m	
Alkini		3300 (s)
Aldehidi		2720 in 2820 (s)

Oznake za jakost: m: močna, s: srednja, š: šibka

Tabela 3: Izbrani absorpcijski trakovi večkratnih vezi C=C.

Skupina	valovno št. /cm⁻¹	opombe
Aciklične C=C		
monosubstituirani alkeni	1645 (s)	
1,1-disubstituirani	1655 (s)	
<i>cis</i> -1,2-disubstituirani	1660 (s)	
<i>trans</i> -1,2-disubstituirani	1675 (s)	
Tri- in tetrasubstituirani	1670 (š)	
Konjugirane C=C		
dien	1600 in 1650 (m)	
z aromatskim obročem	1625 (m)	
s C=O	1600 (m)	
Aromatske C=C	1450, 1500, 1580, 1600 (š–m)	Zelo uporabni trakovi za ugotavljanje prisotnosti aromatskega obroča (aromatski kvartet)
Trojne vezi C≡C		
terminalni alkini	2100 – 2140 (š)	
disubstituirani alkini	2190 – 2260 (zš)	včasih tako šibki, da jih ne vidimo

Tabela 4: Izbrani absorpcijski trakovi karbonilne skupine.

Spojina	Valovno št. /cm⁻¹	Opombe
aldehidi in ketoni		
nasičeni alifatski in ciklični 6-členski ketoni	1720	
α,β -nenasičeni	1685	velja tudi za aromatske ketone
ciklični 5-členski	1750	
4 členski	1775	
aldehidi	1725	vpliv konjugacije kot pri ketonih.
karboksilne kisline in derivati		
nasičene karboksilne kisline	1710	
nenasičene in aromatske	1680-1690	
estri in laktoni	1735	vpliv konjugacije in velikosti obroča kot pri ketonih
anhidridi	1760 in 1820	
halogenidi	1800	
amidi	1650	asociirani amidi
karboksilati (soli)	1550-1610	tudi zwitterioni kot npr. aminokisline