Akceptuję
W ramach naszej witryny stosujemy pliki cookies w celu świadczenia państwu usług na najwyższym poziomie, w tym w sposób dostosowany do indywidualnych potrzeb. Korzystanie z witryny bez zmiany ustawień dotyczących cookies oznacza, że będą one zamieszczone w Państwa urządzeniu końcowym. Możecie Państwo dokonać w każdym czasie zmiany ustawień dotyczących cookies. Więcej szczegółów w naszej Polityce Prywatności

Pomiary własności cieplnych polistyrenu

Równie ważna jest jego wytrzymałość na długotrwałe ogrzewanie lub, inaczej mówiąc, dopuszczalna temperatura długotrwałego ogrzewania i eksploatacji polistyrenu.

Ogólna charakterystyka polistyrenu

Polistyren (PS), chemiczne poli(winylobenzen), otrzymuje się w wyniku wolnorodnikowej polimeryzacji styrenu.

Polimeryzację rodnikową styrenu można prowadzić metodą suspensyjną, emulsyjną, blokową lub

rozpuszczalnikową. Polimeryzacja rodnikowa PS może być zainicjowana przez nadtenki, układy redoks, promieniowanie i temperaturę. W czasie przechwowania, transportu czy oczyszczania przez destylację PS ulega tez polimeryzacji samorzutnej i dlatego dodaje się do niego inhibitorów. Polistyren ma postać łańcucha z grupami fenylowymi rozłożonymi w sposób nieuporządkowany. Z tego powodu nie może tworzyć obszarów krystalicznych i jest bezpostaciowym, przezroczystym termoplastem. Przy zastosowaniu stereospecyficznych katalizatorów Natty otrzymuje się polimery izotaktyczne, w których wszystkie grupy fenylowe są uporządkowane przestrzenie. Produkty są krystaliczne w 50% i mętnieją przy powolnym chłodzeniu stopu w temperaturze 150°C. Struktura polistyrenu ma budowę 1,3 ("głowa do ogona").

Polistyren rozpuszcza się w aromatach i chlorowanych węglowodorach, estrach, ketonach, disiarczku węgla i pirydynie. Nieropusczalny jest w węglowodorach alifatycznych, niższych alkoholach, eterze, fenolu, kwasie octowym i w wodzie. PS jest tworzywem twardym i kruchym. Jest jednym z najlżejszych tworzyw sztucznych, którego gęstość wynosi średnio 1,05g/cm^3. Właściwości mechaniczne polistyrenu zależą nie tylko od jego ciężaru cząsteczkowego, lecz także od temperatury i maleją wraz ze zbliżaniem się do jej punktu mięknienia PS. Wytrzymałość PS na rozciąganie zwiększa się wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego, a maleje przy podwyższaniu temperatury. PS jest tworzywem wytrzymałym termicznie i można go kilkakrotnie przerabiać bez pogorszenia właściwości fizykochemicznych. Depolimeryzacja termiczna przebiega dopiero powyżej 300°C. Odporność chemiczna PS jest bardzo duża. Wytrzymuje on w temperaturze pokojowej działanie zasad, roztworów soli i kwasów z wyjątkiem stężonego kwasu azotowego i lodowatego kwasu octowego. Opór właściwy wynosi $10^{1}2$-$10^{1}9\Omega \cdot cm$, współczynnik strat dielektrycznych tgδ wynosi 0,0001. Dzięki temu, że wartości te są mało zależne od temperatury i częstotliwości, polistyren zalicza się do najlepszych dielektryków. Charakteryzuje się małą wytrzymałością cieplną 70-75°C, ruchliwością i małą twardością powierzchniową.

Obecnie polistyren pod względem wielkości produkcji i sprzedaży zajmuje piąte miejsce wśród tworzyw takich, polietylen małej gęstości (LDPE), polietylen liniowy małej gęstości (LLDPE), polietylen dużej gęstości (HDPE), polipropylen (PP), polichlorek winylu (PVC). Zużycie PS w krajach Europy Zachodniej w 2002 roku wynosiło 3 013 000 ton, a jego cena rynkowa w lutym 2004 wynosiła ok. 900-980 €/tonę i nadal rośnie, utrzymując PS na drugim miejscu zaraz po LDPE.

Ze względu na szeroki zakres właściwości różnych typów PS (nisko-, średnio-, wysokoudarowy) oraz jego kopolimerów, materiały te mają bardzo duże zastosowanie. Polistyren jest wykorzystywany do produkcji opakowań w przemyśle spożywczym , kosmetycznym i farmaceutycznym, a także artykułów elektrochemicznych, galanterii, zabawek itp. Wysokoudarowe odmiany PS znajdują zastosowanie jako części maszyn, artykuły techniczne, akcesoria samochodowe, obudowy lodówek. PS w postaci spienionej stosuje się w budownictwie, chłodnictwie i produkcji opakowań.

Polistyren – klasyfikacja

Polistyren jako tworzywo jest bardzo kruchy i po uderzeniu łatwo pęka. Dlatego też zostały opracowane odmiany PS modyfikowanego o lepszych właściwościach Polsce produkowane są gatunki: S (polistyreny niskookoudarowe), K (polistyreny wysokoudarowe jako mieszanina homogeniczna PS z kauczukami syntetycznymi) i G (polistyreny wysokoudarowe).W tabelach 1 i 2 przedstawiono podział polistyrenu na dwie podstawowe grupy: S - polistyren niskoudarowy, K - polistyren wysokoudarowy.

Rozróżnia się 6 rodzajów polistyrenu S: SC - o podwyższonej odporności cieplnej, SF - o lepszych wł. dielektrycznych, SM - o większej udarności, SC - ogólnego zastosowania, SP - łatwopłynący, SX -

ogólnego zastosowania. Rozróżnia się także 5 rodzajów polistyrenu K: KA - płytowy, KB - o zwiększonej płynności, KM - ogólnego zastosowania, KP - łatwo płynący, KT - o zwiększonej odporności cieplnej.

Kopolimery styrenu i ich właściwości termiczne

Polistyren syndiotaktyczny, wprowadzony przez Idemitsu Kosan (Japonia), stanowi trzeci typ PS, oprócz dawniej znanych stereoizomerów. PSS wyróżnia się bardzo dobrymi właściwościami. Mięknie w temperaturze ok. 200° C, tj.o 100°C wyższej niż konwecjonalny PS krystaliczny. PSS uważa się za materiał odpowiedni na obudowy aparatów telewizyjnych i oświetleniowych ze względu na wysoką odporność termiczną. Polistyren wzmocniony włóknem szklanym został wprowadzony na rynek japoński przez Dainippon Ink. & Chemicals pod nazwą DIC styren HG. Wystarczy 15% dodatek włókna szklanego, aby poprawić odkształcenie termiczne w zależności od typu: HG - 615 wytrzymuje w temperaturze 95°C, HG - 715 nawet w temperaturze 100°C.

W Asahi Chemical Co. został opracowany proces otrzymywania szczególnie odpornego termicznie terpolimeru akrylonitryl - butadien-styren (ABS). Temperatura odkształcenia cieplnego tworzywa o nazwie Styrak AX - IP wynosi 110 - 120°C. Nowe tworzywo ABS wzmocnione włóknem szklanym (20%) wykazuje temperaturę odkształcania cieplnego 131°C i wytrzymałość na rozciąganie 81,40 MPa, udarność wg Izolda 13,6 kG/cm^2.

W ostatnich latach opracowano szereg specjalnych typów ABS, stosowanych głównie w przemyśle samochodowym, jako tworzywa samogasnące, odporne na promieniowanie UV, tworzywa odporne termicznie nadające się do produkcji osłon nagrzewnicy (np. Terluran KR 2889), tworzywa wypełnione włóknem szklanym o odporności termicznej podwyższonej do 117° . Deska przednia w samochodach z tworzywa Cycoloy X349 jest odporna na temperaturę do 120°C. Inne bardzo ważne kopolimery styrenu to głównie kopolimery styren - bezwodnik maleinowy, stosowany głównie do celów technicznych, który poza bardzo dobrą odpornością termiczną odznacza się dużą wytrzymałością i sztywnością. Kopolimery styren - metakrylan metylu (S/MMA), styren- α-metylostyren (S/PMS), styren - butadien - styren (SBS) to kopolimery modyfikowane elastomerami. Posiadają poprawione własności cieplne, dzięki czemu ich zastosowanie szeroko się rozszerza. Kopolimery styren - akrylonitryl (SAN) mają zastosowania w technice medycznej do wyrobu aparatów do dializy. Rozwój jakościowy kopolimerów SAN w wypadku specjalnych gatunków podąża w kierunku zwiększenia odporności cieplnej (ponad 115°C według Vicata) oraz opracowania kopolimerów wzmocnionych szkłem. Kopolmery SMA zmodyfikowane elastomerami łączą wysoką odporność termiczną z dużą sztywnością i wysoką udarnością. Mają budowę bezpostaciową i temperaturę mięknienia 120°-150° C. Koncern Bayer opracował dwa typy matowego ABS: KU - 5288 i KU - 5290. Drugi typ opiera się na ABS średnio odpornym termicznie (120°C według Vicata) i służy do wtrysku, przede wszystkim, elementów wnętrza samochodowego.

Modyfikacja polistyrenu

Tworzywa o określonych właściwościach otrzymuje się za pomocą sterowanej zmiany struktury i właściwości w procesie syntezy, przetwórstwa lub za pomocą modyfikacji gotowego wyrobu. Obróbka cieplna wyrobów z tworzyw polega na zmianie struktury właściwości w zadanym kierunku pod działaniem temperatury, czasu i środowiska. Ma ona na celu:

- zmniejszenie naprężeń własnych w wyrobie
- zwiększenie stabilności wymiarów wyrobów w trakcie eksploatacji
- poprawę właściwości mechanicznych, chemicznych i dielektrycznych
- zmniejszenie toksyczności

Modyfikację cieplną można podzielić na: hartowanie, normalizowanie, odpuszczanie, obróbkę stopniową i cykliczną. Za pomocą sterowanych zmian warunków modyfikacji cieplnej można wpływać na zmiany właściwości mechanicznych wyrobów w zależności od stawianych im wymagań eksploatacyjnych. W przypadku modyfikacji cieplnej zmieniają się właściwości mechaniczne, chemiczne i dielektryczne tworzywa, natomiast działanie środków chemicznych może być wynikiem zmniejszenia palności tworzyw sztucznych. Dążenie do zmniejszenia palności jest związane z koniecznością zapewnienia bezpieczeństwa ich użytkowania. Polistyren jest jednym z najłatwiej zapalnych tworzyw sztucznych, obok poliolefin i polimetakrylanów. W skali przemysłowej zmniejszenie palności osiąga się najczęściej przez wprowadzenie odpowiednich dodatków – antypirenów addytywnych, które są związane z polimerem za pomocą fizycznych oddziaływań. Do zmniejszenia palności tworzywa sztucznego przyczyniają się przede wszystkim: brom, chlor, fosfor, antymon, a także bar i azot. Efekt termiczny – fizyczny osiąga się przez zastosowanie niektórych soli nieorganicznych (np. krzemianów, węglanów) oraz soli i uwolnionych tlenk ow (np. uwolnionego tlenku glinu, wodorotlenku magnezu). W celu otrzymania samgasnącego polistyrenu konieczne jest wprowadzenie do niego bromu w ilości 4-10%. Znacznie mniejszą palność polistyrenu i tworzywa ABS można osiągnąć, stosując synergiczną kompozcję opóźniaczy palenia stanowiącą mieszaninę trójtlenku antymonu i eteru dekabromodifenylowego. W prowadzonych pracach nad uniepalnieniem polistyrenu w metodzie strukturalnego umieszczenia cechy samogaśnięcia otrzymano serię nowych odmian polistyrenu. Produkty te były niepełne bez względu na to, czy atomy chloru były wbudowane do łańcucha alifatycznego polistyrenu, czy też do pierścieni aromatycznych drogą podstawienia, a nawet addycji do wiązań podwójnych pierścienia aromatycznego. Natomiast dodatkowym elementem wnoszącym nowe cechy jest odmiana zawierająca tylko podstawione pierścienie aromatyczne w polistyrenie. Wszystkie zaś odmiany chlorowanego polistyrenu odznaczają się znacvznie większą odpornością cieplną (rzędu 280°C) niż polistyren.

Poprawienie własności termicznych osiąga się również przz modyfikację polistyrenu elastomerem termoplastycznym. Polistyren wzmocniony elastomerami można otrzymać następującymi metodami: kontrolowanej kopolimeryzacji blokowej styrenu z niewielką ilością (ok. 10%) butadienu, mieszania w fazie stopionej oraz kopolomeryzacji szczepionej.

Modyfikacja PS np. kopolomerem blokowym E (SBS) wpływa na zwiększenie odporności termicznej określonej początkowo temperaturą rozkładu termicznego i temperaturą odpowiadającą 6% ubytku masy. Większa termoodporność układu PS/E(SBS) niż układ PS/SBS może być wynikiem obecności sztywnych pierścieni epoksydowych w układzie. Natomiast temperatura mięknienia modyfikowanego PS ulega obniżeniu, co dotyczy zwłaszcza układu PS/SBS.

Badanie właściwości cieplnych polistyrenu

Potocznie przez pojęcie właściwości cieplnych tworzywa rozumie się zmianę cech użytkowych pod wpływem podwyższonej temperatury. Właściwości te noszą nazwę odpporności cieplnej lub dla bardzo wysokich temperatur - odporności na żar.

Miarą ogólnych właściwości użytkowych tworzywa jest jego wytrzymałość, dlatego też często odporność cieplną określa się na podstawie właściwości mechanicznych. Większość badań tego rodzaju polega ogólnie na tym, że oznacza się temperaturę, w której pod wpływem standardowego obciążenia występują założone z góry odkształcenia. na tej zasadzie oznacza się odporność cieplną tworzyw sztucznych (najczęściej termoutwardzalnych) metodą Martensa oraz tworzyw termoplastycznych metodą Vicata.

Miarą palności lub odporności na żar tworzywa jest pomiarupalonej (zwęglonej) części próbki w standardowych warunkach przyłożenia ognia lub żaru.

W ocenie wielu cech PS ważną rolę odgrywają temperatury umowne: ugięcia wg Martensa lub odporność cieplna wg Vicata, zapalność, temperaturea zapalenia, odporność na żarzenie. Oznaczanie tych właściwości jest niezmiernie ważne jako parametrów bezpieczeństwa przy wielu zastosowaniach. Jednakże do tej pory nie ma dogodnej metody oznaczania temperatury dlugotrwałego eksploatowania wyrobów z tworzyw sztucznych, co byłoby określeniem granicy stosowalności danego tworzywa.

Ze względów praktycznych znaczenie mają takie metody badawcze, których wyniki dają istotną charakterystykę konkretnych wskaźników w zależności od temperatury i umożliwiają określenie granicy stosowalności badanego tworzywa. Duże znaczenie ma starzenie cieplne, które może wywołać nieodwracalne zmiany strukturalne w tworzywie i spowodować trwałe zmiany jego właściwościmechanicznych. badanie właściwości cieplnych PS pozwala na ocene jego stabilności termicznej oraz na scharakteryzowanie wpływu różnych czynników na tę stabilność (dodatki stabilizacyjne, szkodliwy wpływ otoczenia). Obejmują one też oznaczanie charakterystycznych wartości temperatury przemian zeszklenia (T_G), topnienia (T_T) i krystalizacji (T_K), jak również określenie zakresu temperatury pracy tworzyw sztucznych. Jedną z metod badania właściwości cieplnych stanowią pomiary termograwimetryczne w warunkach nieizotermicznych. Do tej grupy należą pomiary derywatograficzne, tj. połączona analiza termograwimetryczna (TG) i róznicowa analiza termiczna (DTA). Analiza TG polega na ogrzewaniu próbki ze stałą szybkością i rejestrowaniu w funkcji temperatury zmiany masy próbki (krzywa TG) oraz pochodnej zmiany masy (krzywa DTG). Analiza DTA polega na pomiarze różnicy temperatury pomiędzy próbką badaną, a substancją wzorcową, również podczas ogzewania próbki ze stalą szybkością (krzywa DTA). Według krzywej DTA można więc określić T_G i T_T polimerów oraz efekty cieplne (endotermiczne i egzotermiczne) przemian fizycznych i reakcji chemicznych. O ile w przypadku T_G i T_T konkurencyjna metodę stranowi bardziej prezycyjna skanongowa kolorymetria różnicowa (DSC), o tyle w badaniach procesów rozkładu polimerów termograwimetria jest najbardziej dogodną metodą pomiarów.

Wpływ temperatury na polistyren można również badać za pomocą reospektrometru RMS-800. Konstrukcja przyrządu oraz dodatkowe oprzyrządowanie umożliwia wykonwanie badań materiałów o bardzo różnych właściwościach, począwszy od cieczy o lepkości podobnej do wody, a skończywszy na ciałach stałych podobnych do stali hartowanej. Pomiary można prowadzić w temperaturze od -60°C do 600°C. Zaletą reospektrometru jest możliwość obserwowania całegoprocesu topnienia i utwarzania materiału utwardzalnego oraz właściwości gotowego wyrobu, a wszystko to kosztem jednej próbki o masie 1 g. Innym przykładem zastosowania reospektrometru może być wyznaczanie temperatury zeszklenia T_G. Temperaturę mięknienia polistyrenu mozna wyznaczać na podstawie normy PN-85/C-89024, a oznaczanie skurczu termicznego kształtek polistyrenu według normy PN-76/C-89005.

Tomasz Zieliński, Dorota Dobrzyńska, Marcin Szałański

Cały artykuł mogą Państwo przeczytać
w najnowszym numerze dwumiesięcznika
TWORZYWA SZTUCZNE I CHEMIA

---

http://laboratoria.net/technologie/3197.html
Informacje dnia: NAWA ogłosiła nowy pilotażowy program "Naukowcy w potrzebie" Misja z polskim astronautą Kwantowa kontrola zderzeń nie tylko w ultraniskich temperaturach Podlaski Festiwal Nauki i Sztuki w dniach 9-18 maja Popularyzator astronomii Tomografie komputerowe mogą odpowiadać za 5% wszystkich nowotworów w USA NAWA ogłosiła nowy pilotażowy program "Naukowcy w potrzebie" Misja z polskim astronautą Kwantowa kontrola zderzeń nie tylko w

ultraniskich temperaturach Podlaski Festiwal Nauki i Sztuki w dniach 9-18 maja Popularyzator astronomii Tomografie komputerowe mogą odpowiadać za 5% wszystkich nowotworów w USA NAWA ogłosiła nowy pilotażowy program "Naukowcy w potrzebie" Misja z polskim astronautą Kwantowa kontrola zderzeń nie tylko w ultraniskich temperaturach Podlaski Festiwal Nauki i Sztuki w dniach 9-18 maja Popularyzator astronomii Tomografie komputerowe mogą odpowiadać za 5% wszystkich nowotworów w USA

Partnerzy