

# KLASYFIKACJA TWORZYW SZTUCZNYCH

## **1) Pojęcia podstawowe**

Tworzywo sztuczne – materiał, którego głównym składnikiem jest polimer

Polimer – związek wielkocząsteczkowy, jest zbiorem makrocząsteczek

Makrocząsteczka - inaczej duża cząsteczka składająca się z bardzo wielu mniejszych cząsteczek lub grup atomów zwanych merami

## **2) Polimery i tworzywa sztuczne**

W skład tworzyw sztucznych, oprócz polimerów, wchodzi składniki pomocnicze mające na celu:

- poprawę właściwości mechanicznych, cieplnych, dielektrycznych i innych,
- polepszenie właściwości technologicznych tworzyw ułatwiających przetwórstwo,
- poprawę walorów estetycznych gotowych wyrobów, przy jednoczesnej obniżce ceny,
- nadawanie specjalnych właściwości użytkowych, np. niepalność, odporność na działanie światła, mały współczynnik tarcia, odporność na zabrudzenia.

Składniki pomocnicze (dodatki) są wprowadzane do polimerów podczas przygotowywania tworzyw do procesu przetwórczego lub rzadziej w procesach kształtowania półwyrobów (np. laminatów).

### **Dodatki**

W celu polepszenia własności użytkowych lub obniżenia kosztów wytwarzania wprowadza się do polimerów różnego rodzaju dodatki.

Napełniacze są dodawane w celu zwiększenia wytrzymałości polimerów, głównie przez ograniczenie zdolności do przemieszczeń cząstek liniowych. Zwiększają one również stabilność wymiarów i obniżają koszt wytwarzania. Napełniaczami (wypełniaczami) są względnie obojętne materiały jak: krótkowłóknista celuloza, skrawki tkanin, krzemionka, mika, proszki metali, sadza.

Zmiękczacze (plastyfikatory) dodaje się w celu obniżenia temperatury zeszklenia, a przez to zwiększenie plastyczności polimerów w określonym przedziale temperatur. Często stosowanymi zmiękczaciami są polimery o cząsteczkach liniowych z niezbyt dużą masą cząsteczkową.

Stabilizatory zapobiegają rozkładowi polimeru pod wpływem utleniania, promieniowania nadfioletowego lub podwyższonej temperatury. Mogą to być: sadza, związki ołowiu, organiczne sole metali.

Środki smarujące są dodawane w celu ułatwienia przetwórstwa polimerów. Ich zadaniem jest zmniejszenie lepkości polimeru podczas formowania i zmniejszenie przyczepności polimeru do gorących powierzchni maszyn przetwórczych. Najczęściej stosowanymi środkami smarującymi są parafiny i woski.

Środki zmniejszające palność Większość polimerów, ze względu na to, że są one materiałami organicznymi, po zainicjowaniu palenia płonie aż do całkowitego spalania. Przez wprowadzenie do polimerów substancji wydzielających podczas spiekania duże ilości niepalnych gazów odcinających dopływ tlenu do płonącego materiału, można wywołać efekt samogaśnięcia. Podstawowymi składnikami dodatków zmniejszających palność są: chlor, brom, fosfor, antymon. Dodatkami są np. chloroparafiny cztero lub pięciobromobenzen.

Środki barwiące nadają polimerom żądane zabarwienie. Pigmenty są nierozpuszczalnymi materiałami barwiącymi, dodawanymi do polimeru w postaci proszku. Typowymi pigmentami są niektóre ceramiki krystaliczne np. tlenek tytanu, tlenki żelaza, pigmenty organiczne. Barwniki są rozpuszczalnymi związkami organicznymi mogącymi powodować zabarwienie materiału z zachowaniem jego przezroczystości.

### **3) Zalety i wady materiałów polimerowych**

Zalety – Podstawowymi zaletami materiałów polimerowych są:

- mała gęstość
- duża wytrzymałość mechaniczna w stosunku do masy
- trwałość
- odporność na czynniki atmosferyczne i środowisko aktywne
- termostabilność
- własności elektryczne, cieplne
- duża zdolność kształtowania gotowych produktów.

Wady – Do wad materiałów polimerowych zaliczane są:

- niska odporność na pełzanie
- ograniczony zakres temperatury długotrwałego użytkowania
- problemy związane z procesami wtórnego wykorzystania i utylizacji zużytych odpadów.

### **4) Klasyfikacja tworzyw polimerowych**

W klasyfikacji tworzyw polimerowych (polimerów) brane są pod uwagę bardzo różne kryteria.

#### *4.1. Podział ze względu na pochodzenie*

**a)** polimery naturalne, do wytwarzania których stosowane są produkty:

- pochodzenia roślinnego (celuloza),
- pochodzenia białkowego otrzymywane z kazeiny znajdującej się w mleku (galalit, kazeinit),

– pochodne kauczuku naturalnego (guma, ebonit),

Celuloza  $C_6H_{10}O_5$  jest wytwarzana najczęściej z drewna. Tworzywa sztuczne będące pochodnymi celulozy to:

- poliazotan celulozy (nitroceluloza, celuloid) stosowany między innymi na wyroby galanteryjne, zabawki, piłeczki, oprawy do okularów. Dawniej wytwarzano z niego błony fotograficzne i filmowe. Jego wadami są łatwopalność i mała odporność na światło (żółknie);
- polioctan celulozy – stosowany do wyrobu folii izolacyjnych, błon filmowych niepalnych, włókien, rur, płyt, uchwytów do narzędzi, zabawek, elementów wyposażenia samochodów, samolotów, folii opakowaniowych, osłonek do wędlin. Jest niepalny, odporny na działanie ozonu, alkoholi i olejów mineralnych;
- fibra warstwowa – stosowana do wyrobu walizek, uszczelek; niewarstwowa, z której wykonuje się taśmy, rury, pręty, profile. Jest odporna na tłuszcze, oleje, benzynę, ale jest higroskopijna i pęcznieje pod wpływem wilgoci.
- wiskoza – z której wyrabia się włókna o własnościach zbliżonych do bawełnianych, folii, celofanu zwanego też tomofanem.

Kazeina - tworzywo pochodzenia białkowego uzyskiwane z mleka krowiego, stosowane jako składnik papieru, klejów, farb, lakierów, kosmetyków, a także do wyrobu kazeinitu.

- kazeinit (galalit) to chemoutwardzalne tworzywo sztuczne stosowane do wyrobu bloków, arkuszy, prętów i rur, wyrobów galanteryjnych. Wadą tego tworzywa jest mała odporność na działanie wody;

Kauczuk naturalny - jest produktem roślinnym. Otrzymuje się go z lateksu, czyli soku drzew kauczukowych. Jest stosowany do produkcji gumy, wyrobów z gumy i ebonitu.

**b)** polimery syntetyczne – są wytwarzane w wyniku odpowiedniej przeróbki węgla kamiennego, ropy naftowej i gazu ziemnego.

Polimery wytwarzane są ze związków chemicznych zwanych monomerami, posiadających co najmniej jedno wiązanie podwójne pomiędzy atomami węgla lub krzemu lub związków heterocyklicznych.

#### 4.2. Podział polimerów w zależności od kinetyki i mechanizmu reakcji otrzymania

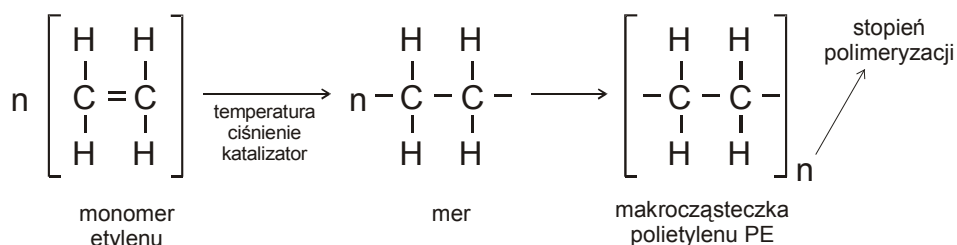
Reakcje łączenia monomerów w makrocząsteczki polimerów syntetycznych to:

- polimeryzacja (kopolimeryzacja),
- polikondensacja,
- poliaddycja.

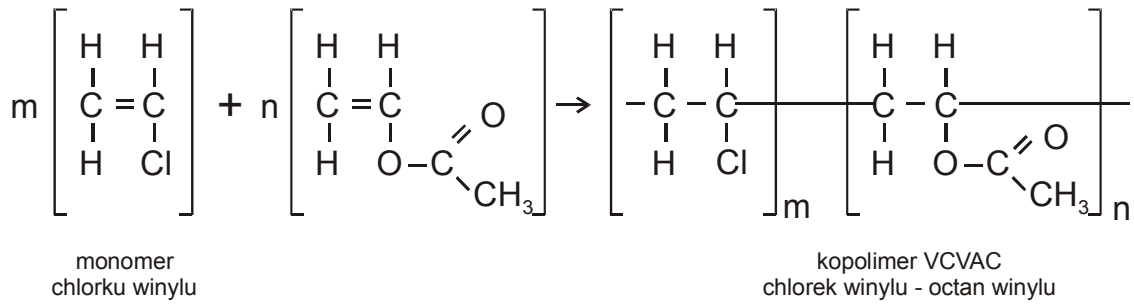
Powstałe w ich wyniku tworzywa nazwane są odpowiednio:

- polimerami addycyjnymi lub polimeryzatem (kopolimeryzatem)
- polikondensatami,
- poliaddyktami.

Polimeryzacja polega na tworzeniu makrocząsteczek w wyniku przyłączenia merów tego samego typu jak np. w polietylenie

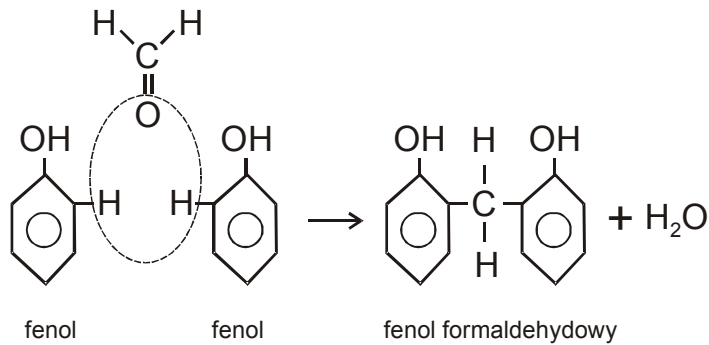


(kopolimeryzacja) – tworzenie makrocząsteczek kopolimerów w wyniku przyłączenia dwu lub więcej rodzajów monomerów np. w kopolimerach jak styren – butadien BS, bipolimerach chlorek winylu – octan winylu VC VAC lub tripolimerach jak akrylonitryl – butadien – styren ABS

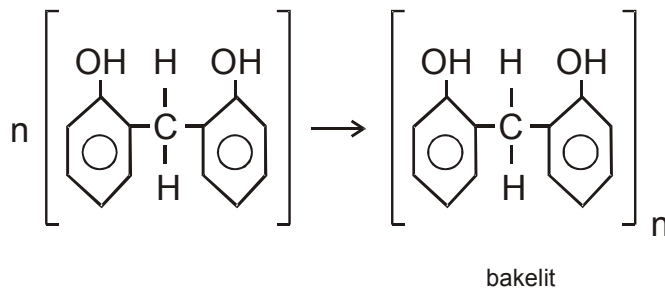


Polikondensacja - reakcja dwuetapowa. W pierwszym następuje reakcja chemiczna z wydzieleniem produktu ubocznego, który należy usunąć. W drugim etapie tworzą się makrocząsteczki polimeru jak np. fenolu formaldehydowego (bakelitu) lub poliamidu PA66 (nylonu 6.6)

I etap



II etap



Poliaddycja - polireakcja o cechach polimeryzacji i polikondensacji. W procesie uczestniczą monomery tego samego rodzaju lub dwa różne monomery, często z przegrupowaniem atomów w cząsteczce monomeru, lecz bez wydzielenia produktu ubocznego. Typowymi przykładami są reakcje otrzymywania poliamidów, metylofenolu



### Własności polimerów pod wpływem temperatury

Tworzywa termoplastyczne ze względu na brak poprzecznego sieciowania mięknią ze wzrostem temperatury, stają się plastyczne, gęstopłynne, rzadkopłynne.

Po oziębieniu odzyskują poprzednie własności. Dalsze ogrzewanie prowadzi do degradacji (wrzenia, parowania, spalania). Można je łatwo utylizować przez przetopienie i ponowne formowanie.

Duroplasty w wyniku poprzecznego sieciowania stają się twarde i kruche. Po podgrzewaniu nie mięknią i nie topią się. Po przekroczeniu temperatur krytycznych ulegają degradacji rozkładając się lub spalając się. Ich utylizacja (recykling) jest ograniczony. Można je rozdrobnić i dodawać jako dodatek do świeżego tworzywa przed polimeryzacją, ale to obniża wytrzymałość tworzywa.

#### *4.4. Podział polimerów ze względu na właściwości użytkowe i zastosowanie*

Ze względu na powyższe kryterium tworzywa sztuczne dzielimy na: dzieli się na:

- tworzywa konstrukcyjne,
- tworzywa adhezyjne,
- tworzywa powłokotwórcze,
- tworzywa włóknotwórcze,
- tworzywa specjalne.



## IDENTYFIKACJA TWORZYW SZTUCZNYCH

Rozpoznanie nieznanego tworzywa sztucznego jest trudne i w tym przypadku należy posługiwać się kluczem ujętym w postaci opisowej lub odpowiednią tablicą.

### METODY BADAŃ

Najczęściej identyfikacja badanego tworzywa opiera się:

- na wyglądzie zewnętrznym próbki i zewnętrznych obserwacjach organoleptycznych,
- na zachowaniu się małej próbki tworzywa podczas ogrzewania w rurce szklanej bez swobodnego dostępu powietrza, podczas kontaktu z otwartym płomieniem palnika,
- na działaniu na tworzywo rozpuszczalnikami i niektórymi stężonymi odczynnikami chemicznymi, np. 30%  $H_2SO_4$ , 20% NaOH.

Podczas prażenia i spalania w rurce szklanej obserwuje się również wygląd, zapach i odczyn powstających gazów, par i dymów, wygląd popiołu itp. Dodatkowo można się posługiwać oznaczeniem pierwiastków występujących w danym tworzywie oraz ciężarem właściwym.

Znane są dwa podstawowe systemy postępowania przy rozpoznawaniu tworzyw sztucznych. Jeden z nich polega na działaniu rozpuszczalników i odczynników chemicznych traktując inne obserwacje jako pomocnicze.

Drugi system polega na wstępnej eliminacji na podstawie wyglądu zewnętrznego, na badaniu systematycznym przez prażenie i palenie próbki oraz na badaniu uzupełniającym za pomocą rozpuszczalników, odczynników chemicznych, oznaczeniu jakościowym różnych pierwiastków oraz oznaczeniu ciężaru właściwego.

Badania należy przeprowadzić w następującej kolejności:

#### 1. Wygląd zewnętrzny – obserwacje organoleptyczne

Wygląd zewnętrzny tworzywa jest niejednokrotnie tak silnie związany z jego charakterem, że można na pierwszy rzut oka zawęzić poszukiwania do bardzo niewielu tworzyw. Istotną rolę odgrywają takie własności jak:

- barwa – nie wszystkie tworzywa mogą występować np. w barwach jasnych,
- przezroczystość

- przeświecenie – tę własność mają tylko nieliczne tworzywa,
- sposób formowania i charakter kształtek – np. przez wytłaczanie da się formować zaledwie kilka tworzyw, a bardzo dużych masywnych wyprasek nie można otrzymywać z tłoczyw termoutwardzalnych.

Niektóre tworzywa można jednoznacznie zidentyfikować przy pomocy bardzo prostej obserwacji organoleptycznej. Na przykład celuloid potarty ręką lub o ubranie wydziela charakterystyczny, dla niego tylko właściwy, zapach kamfory. Wyroby z polistyrenu rzucone na płytę stołu dają charakterystyczny brzęczący odgłos szklano-metaliczny, podczas gdy inne tworzywa dają odgłos głuchy.

Polistyren i polipropylen w dotyku przypominają parafinę.

## 2. Prażenie w rurce szklanej

Do obserwacji zachowania się tworzywa podczas prażenia najlepiej posłużyć się rurką szklaną, ponieważ w ten sposób ogranicza się w możliwie maksymalnym stopniu dostęp powietrza do ogrzanej próbki oraz umożliwia dogodną obserwację i badanie powstających gazów, par i dymów.

Rurka szklana powinna mieć średnicę zewnętrzną 4-5 mm i długość około 6 cm. Do rurki, zatopionej z jednej strony wprowadza się rozdrobnione tworzywo w takiej ilości, aby zajęło w rurce wysokość 1-2 cm po czym lekko ubija.

Rurkę ujętą w szczypce wprowadza się do płomienia palnika gazowego i obserwuje zachowanie się próbki.

Mogą wystąpić następujące przypadki:

- a – próbka topi się
- b – próbka rozkłada się
- c – próbka topi się w następstwie rozkładu
- d – próbka ciemnieje, rozkłada się a następnie topi.

Charakterystyczne dla poszczególnych tworzyw jest pH powstających gazów.

Wyróżnia się cztery zakresy odczynu:

- a     alkaliczny
- b     obojętny
- c     słabo kwaśny
- d     silnie kwaśny

Sposób postępowania przy określaniu odczynu gazów jest następujący:

Do wylotu próbki z prażoną próbką przykładą się zwilżony wodą papierek lakmusowy.

- Jeżeli zabarwi się na niebiesko – gazy są alkaliczne.
- Jeżeli nie zmieni barwy – gazy są obojętne.
- Gdy papierek lakmusowy zmieni barwę na czerwoną, wówczas przykładą się zwilżony papierek kongo czerwony. Jeżeli papierek lakmusowy będzie czerwony, a papierek kongo nie zmieni barwy – gazy są kwaśne, jeżeli papierek kongo również zmieni barwę na niebieską – gazy są silnie kwaśne.

O ile papierki wskaźnikowe podczas przechowywania zmieniły barwę i papierek lakmusowy jest czerwony a papierek kongo niebieski, można nadać im właściwą barwę wyjściową potrzebną do badania, zbliżając je delikatnie do szyjki otwartej butelki z roztworem wody amoniakalnej.

Produkty lotne powstające podczas prażenia mogą mieć również charakterystyczny dla poszczególnych tworzyw zapach.

### 3. Badanie za pomocą otwartego płomienia

Małą próbkę rozdrobnionego tworzywa przykładą się na szpachelce lub metalowej łyżeczce do ostrego, najlepiej nie świecącego, możliwie małego i wąskiego płomienia palnika gazowego, tak, aby płomień dotknął próbki. Można też niewielki kawałek tworzywa chwycić pęsetą i wprowadzić wprost do płomienia.

Obserwuje się zjawiska zachodzące w bezpośrednim kontakcie z płomieniem, następnie wyjmuje próbkę z płomienia i obserwuje dalej

Jeżeli próbka się pali, płomień zdmuchnąć po czym obserwować powstające dymy, a następnie określić ich zapach oraz wygląd popiołu.

Należy przy tym zarejestrować:

- 1 - Czy tworzywo w ogóle się pali,
  - czy pali się w płomieniu palnika ale gaśnie po wyjęciu z płomienia,
  - czy zapalone pali się samo gwałtownie.
- 2 - Rodzaj płomienia tworzywa (świecący, kopcący)
  - barwę płomienia i układ barw (np., obwódka barwna),
  - czy płomień iskrzy.

- 3- Czy tworzywo topi się i kapie kropelkami lub ciągnie w nitki
- czy zwęгла się,
  - czy zwęгла się z białym brzegiem,
  - czy tworzą się pęcherze,
  - czy tworzywo rozwarstwa się.
- 4 - Jaka jest woń próbki po zgaszeniu.

#### 4. Zachowanie się tworzywa wobec rozpuszczalników organicznych i w wodzie

Rozpuszczalność tworzyw w rozpuszczalnikach organicznych i w wodzie jest również własnością charakterystyczną ułatwiającą rozpoznanie danego tworzywa.

Niewielką próbkę rozdrobnionego tworzywa około 0,2 g umieszcza się w probówce i zalewa kilkoma mililitrami rozpuszczalnika, a następnie wstrząsa i obserwuje jej zachowanie na zimno i na gorąco

- pęcznienie
- żelowanie
- rozpuszczanie

Gdy nie można z badanej kształtki pobrać odpowiedniej próbki wówczas drucik zwilżony danym rozpuszczalnikiem przytyka się do powierzchni badanego wyrobu i obserwuje czy powierzchnia w dotkniętym miejscu staje się lepka, matowa czy ciągną się, co wskazuje na rozpuszczalność tworzyw.

Za pomocą rozpuszczalników można rozpoznać tworzywa w sposób systematyczny. Trzeba wtedy dysponować odpowiednim zestawem rozpuszczalników.

#### 5. Badania chemiczne

Badania chemiczne można potraktować jako badania systematyczne lub jako badania uzupełniające.

Należy uwzględnić zachowanie się próbki podczas zmydlania w stężonym roztworze wodorotlenku sodowego lub w 30% kwasie siarkowym, a w przypadku

poliamidów w rozcieńczonym kwasie solnym i stężonym mrówkowym. Badania te przeprowadza się w próbce analogicznie jak próbkę rozpuszczania.

Ponadto pomocniczym badaniem jest oznaczenie jakościowe zawartości chloru, fosforu, azotu, siarki oraz krzemu w popiele. W celu wykrycia tych pierwiastków próbkę trzeba stopić w probówce z ziarenkiem sodu metalicznego. Rozżarzoną probówkę wrzuca się do zlewki z zimną wodą po czym probówka pęka. następnie zlewkę ogrzewa się aż do rozpuszczenia stopu. Roztwór odsącza się a następnie oznacza się chlor, fluor, azot i siarkę, stosując metody klasycznej analizy jakościowej.

Obecność chloru i innych chlorowców można też rozpoznać przez próbę Beilsteina, która polega na tym, że wyżarzony drucik miedziany z odrobiną badanego tworzywa wprowadza się do świecącego płomienia. Zielone zabarwienie płomienia świadczy o obecności chlorowca.

## 6. Ciężar właściwy

W wielu przypadkach znajomość ciężaru właściwego tworzywa może być pomocna przy jego identyfikacji.

Ciężar właściwy próbek o kształtach całkowicie regularnych można określić na podstawie pomiaru ciężaru próbki i jej objętości obliczonej z wymiarów liniowych.

W celu wyznaczenia objętości można posłużyć się wagą hydrostatyczną, cylindrem miarowym.

W przypadku bardzo niewielkiej ilości badanego materiału lub materiału rozdrobnionego stosuje się metodę piknometryczną.

Jeżeli podczas pomiarów stosuje się metodę, w której próbkę zanurza się w cieczy, należy się przekonać czy badana próbka ma ciężar właściwy wyższy czy niższy od ciężaru właściwego stosowanej cieczy. Stosowana ciecz musi być obojętna w stosunku do badanego tworzywa tj. nie może w czasie pomiaru spowodować nasiąkania, spęcznienia lub uszkodzenia próbki.

Po wykonaniu opisanych badań i obserwacji, korzystając z załączonych tablic identyfikujemy tworzywo.