Vibeke Lund

Upprepad bearbetning med mellanliggande accelererad åldring av en stabiliserad LDPE

SP
Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut
Materialteknik
SP RAPPORT 1994:06

Abstract

Repeated Processing with Intermediate Accelerated Ageing of a Stabilized LDPE

Recycling of plastics from, for instance, households means that the material is subjected to repeated cycles of processing with intermediate ageing (use), which might influence the properties of the material in different ways. To be able to produce new plastic products from recycled material, it is necessary to know how the properties change with an increasing number of cycles of which little is known today.

The purpose of this work, performed as a master's thesis at Chalmers University of Technology, was to investigate how repeated processing with intermediate accelerated ageing influences a slightly stabilized low density polyethylene, and how large contributions to the degradation ageing and processing respectively gives.

Three different test series were made: one series which was processed repeatedly, one series which was exposed to accelerated ageing only, and one which was exposed to both processing and accelerated ageing alternately. The series included ten processings and/or nine ageings.

The polymer was processed by means of extrusion. The accelerated ageing implied exposure in a forced-air oven for 72 hours at 90 ± 2 °C in air, which should be equivalent to at least one year of use at 25 °C. Samples were taken after each extrusion and ageing respectively. They were analysed by

- Tensile test
- FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
- SEC (Size Exclusion Chromatography)
- MFR (Melt Flow Rate)
- DSC (Differential Scanning Calorimetry)
- SEM (Scanning Electron Microscopy)

The results indicate that the material was not degraded to a significant degree by the treatments performed due to a higher degree of stabilization than there had been reason to assume. The results obtained cannot be assumed to be valid for other materials, processing methods, ageing temperatures or ageing times.

Key words: recycling, LDPE, stabilized, extrusion, thermooxidative ageing

Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut
SP Rapport 1994:06
ISBN 91-7848-465-0
Borås 1994

Swedish National Testing and Research Institute
SP Report 1994:06

Postal address:
Box 857, S-501 15 BORÅS
Sweden
Telephone +46 33 16 50 00
Telex 36252 Testing S
Telefax + 46 33 13 55 02

Innehållsförteckning

	Abstract	**2**
	Innehållsförteckning	**3**
	Tack	**4**
	Godkännande	**5**
	Sammanfattning	**6**
1	**Inledning**	**7**
2	**Åldring**	**8**
3	**Experimentellt**	**11**
3.1	Utförande	11
3.2	Material	12
3.3	Provseriernas uppläggning	13
3.4	Bearbetning	14
3.5	Accelererad termooxidativ åldring	15
3.6	Analysmetoder	16
3.6.1	Dragprov	16
3.6.2	FT-IR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy	16
3.6.3	SEC, Size Exclusion Chromatography	17
3.6.4	MFR, Melt Flow Rate	18
3.6.5	DSC, Differential Scanning Calorimetry	18
3.6.6	SEM, Svepelektronmikroskopi	20
4	**Resultat och diskussion**	**21**
4.1	Dragprov	21
4.2	FT-IR	23
4.3	SEC	26
4.4	MFR	27
4.5	DSC	28
4.6	SEM	29
5	**Slutsatser**	**32**
6	**Att gå vidare med**	**33**

Appendix - Mätvärden

Referenser

Tack

Min handledare, Antal Boldizar, tackar jag för en utmärkt och engagerad handledning till ett mycket trevligt och -i alla fall för mig- givande examensarbete.

Ett stort tack även till min examinator, professor Thomas Hjertberg.

Flera personer på SP och CTH har i olika grad hjälpt mig under arbetets gång, och jag vill rikta ett hjärtligt tack till dem alla, framför allt till Arne Holmström för diskussioner, förklaringar och uppmuntran, Lennart Carlsson för ett glatt och kunnigt handhavande av elektronmikroskopet, Ingvar Eliasson för assistans med extruder och fastsittande skruvar och Kenneth Möller för hjälp med IR-spektrometern.

I speciell tacksamhetsskuld står jag till Lars-Inge Kulin, som bortsett från att han utförde SEC-analyserna gav mycket hjälp och uppmuntran i råd och dåd och på ett excellent sätt fungerade som handledare på Chalmers.

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Institutionen för polymerteknologi

Examensarbete nr 122

Upprepad bearbetning med mellanliggande accelererad åldring av en stabiliserad LDPE

Repeated Processing with Intermediate
Accelerated Ageing of a Stabilized LDPE

Utfört av:
Vibeke Lund

Handledare:
Teknologie doktor Antal Boldizar
Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut

Examinator:
Professor Thomas Hjertberg
Chalmers Tekniska Högskola

Godkänt

Göteborg 940110

Sammanfattning

Återvinning av plast från t. ex. hushållen innebär att material genomgår upprepade cykler av bearbetning med mellanliggande åldring (användning) som kan påverka materialets egenskaper på olika sätt. För att kunna tillverka nya plastprodukter av återvunnet material krävs kunskap om hur dess egenskaper förändras med ökande antal återvinningar vilket idag är föga känt.

Syftet med detta arbete, utfört som examensarbete vid CTH, var att undersöka hur upprepad bearbetning med mellanliggande accelererad åldring påverkar en lätt stabiliserad LD-polyeten, samt hur stora bidrag till nedbrytningen som åldring respektive bearbetning ger.

Tre olika provserier gjordes: en serie upprepad bearbetning, en serie accelererad åldring och en serie upprepad bearbetning med mellanliggande accelererad åldring. Serierna innebar tio bearbetningar och/eller nio åldringar.

Polymeren bearbetades genom extrudering. Den accelererade åldringen innebar exponering i värmeskåp med styrd laminär strömning under 72 timmar vid 90 ± 2 °C i luft, vilket skall motsvara minst ett års användning av produkten vid 25 °C.

Prover togs ut efter varje bearbetning respektive åldring.
De analyserades sedan genom

- dragprov
- FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscpy)
- SEC (Size Exclusion Chromatography)
- MFR (Melt Flow Rate)
- DSC (Differential Scanning Calorimetry)
- SEM (Scanning Electron Microscopy)

Det primära resultatet blev att materialet inte brutits ned av de utförda behandlingarna beroende på att det var bättre stabiliserat än vad det funnits orsak att antaga.

De erhållna resultaten kan inte antagas gälla för andra material, bearbetningsmetoder, åldringstemperaturer eller åldringstider.

1 Inledning

Plaster är en materialgrupp som har ett mycket brett användningsområde idag. De stora materialflödena, cirka 23,1 miljoner ton per år i Västeuropa 1992, gör återvinning intressant av såväl miljömässiga som ekonomiska skäl. Av dessa 23,1 miljoner ton är ungefär en femtedel (omkring 4,5 miljoner ton per år) LDPE, vilket var en starkt bidragande orsak till att en LDPE (NCPE 1811) valdes för detta arbete [1].

För att kunna återvinna stora delar av denna plastmängd för tillverkning av nya plastprodukter måste man känna till hur de olika plasterna bryts ner under en kombination av bearbetning och användning (åldring). Det är ännu föga känt härom, i synnerhet om åldringens effekter, och det pågår därför forskning på området.

Föreliggande arbete är en del av ett större projekt vid namn Återvinning av polymera material, finansierat av Avfallsforskningsrådet, inom vilket SP, tre institutioner vid CTH samt Plast- och Gummitekniska Institutet är verksamma under tiden 1993-95. SP:s del i projektet syftar till att ta fram underlag för utarbetning av metoder för specifiering av återvinningsbart polymert material. Tidigare har ett examensarbete vid CTH utförts av M. Bogren och M. Linde inom det övergripande projektet [2].

Syftet med detta arbete var att undersöka hur upprepad bearbetning med mellanliggande accelererad åldring påverkar en lätt stabiliserad LD-polyeten, samt hur stora bidrag till nedbrytningen som åldring respektive bearbetning ger.

2 Åldring

Det finns två olika slags åldring: fysikalisk och kemisk åldring. De innebär båda att materialets egenskaper förändras beroende av tiden. Vanligen är effekten av fysikalisk åldring inte lika påtaglig som effekten av kemisk åldring.

Fysikalisk åldring

Fysikalisk åldring innebär att polymerkedjorna långsamt ordnar sig i en tätare struktur, vilket resulterar i en volymminskning. Detta sker eftersom kedjorna inte hinner intaga termodynamiskt gynnsamma positioner vid kylning från smälta. Denna åldring är, eftersom inga kemiska förändringar inträffar, en reversibel process. Åldringseffekten kan alltså raderas, vilket för ett amorft material sker vid uppvärmning till temperaturer i närheten av glastemperaturen (T_g) och för ett semi-kristallint mateial till temperaturer i närheten av smältpunkten (T_m). Förändringar av det fysikaliska tillståndet kan även ske genom deformation.

Polyeten är en semikristallin polymer, dvs den innehåller såväl amorfa som kristallina områden. En semikristallin polymer åldras vid temperaturer under T_g på samma sätt som en amorf. Då rör sig polymerkedjorna mycket långsamt mot ett termodynamiskt jämviktstillstånd. Vid temperaturer över T_g åldras de däremot olika:
Amorfa polymerers molekyler har en mycket större rörlighet vilket ger en större jämviktsvolym och kortare tid, storleksordning sekunder, för att uppnå jämvikt vid den aktuella temperaturen. Någon åldring i fysikalisk mening kan inte äga rum eftersom jämvikten uppnås och systemet sedan är i vila.Semikristallina polymerer fortsätter att åldras även ovanför T_g. Då ökar ordningen i kristalliterna samt lamelltjockleken (avståndet mellan lamellens basytor) och därigenom kristallinitets-graden.

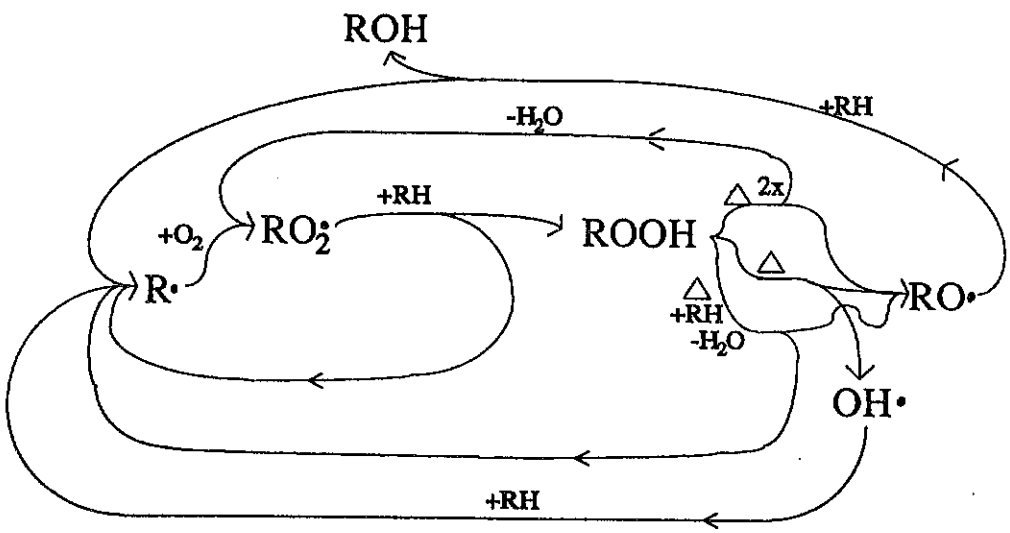
Det är inte klarlagt vilken mekanism som ligger till grund för åldringen, men teorier finns. Enligt Struik har de molekyler i den amorfa fasen som befinner sig nära en kristallityta lägre rörlighet och och förhöjd T_g jämfört med molekyler inne i det amorfa området. Detta leder till att amorft material som befinner sig nära kristalliterna ännu är i sitt glastillstånd vid en temperatur $T>T_g$ och kan fortsätta att åldras.
Den fysikaliska åldringen kan också förklaras med att polymeren kristalliserar sekundärt, vilket är en långsam process jämfört med primärkristallisationen [3] [4].

Kemisk åldring

Åldringens tidsberoende kemiska förändringar av materialet är irreversibla och de ursprungliga egenskaperna kan inte återfås genom någon termisk eller mekanisk behandling. Ofta innebär kemisk åldring en reaktion med syre, som påskyndas av bland annat värme (termisk oxidation) och UV-ljus. Oxidationen brukar leda till kedjebrott, tvärbindningar eller kemiska strukturförändringar (till exempel karbonyl-grupper), vilket i sin tur ger lägre brottöjning och ökad sprödhet.Reaktionen mellan syre och polyolefiner, autooxidation, sker vanligen spontant då materialet exponeras för luft och är en självkatalyserande process som initieras genom uppkomst av radikaler. Autooxidationen fortgår med en allt högre reaktionshastighet beroende på att en bildad radikal kan ge upphov till ett flertal nya radikaler utan att själv förbrukas. Genom att tillsätta så kallade antioxidanter kan denna nedbrytningscykel och därigenom åldringen fördröjas.

Autooxidationskedjan har tre steg: Initiering, då radikaler uppkommer i systemet, propagering, då syre inkorporeras i det, och terminering då radikalerna elimineras från systemet.

Initieringssteget sker utan gasformigt syre och antas innebära att primära radikaler uppkommer på grund av värme eller på grund av värme och mekanisk påverkan, såsom vid bearbetning. Initiering kan ske vid felställen och föroreningar i molekylen som till exempel dubbelbindningar, förgreningar, peroxidgrupper m.m. De primärt bildade radikalerna abstraherar ett väte från en polymermolekyl och ger en alkyl-radikal. Oxidationsprodukter börjar bildas då den bildade alkylradikalen R• reagerar vidare med en syremolekyl och ger en peroxyradikal, som i sin tur tar rett väte från en polymerkedja varigenom R• återbildas och en hydroperoxid, ROOH, erhålles. Det här steget är hastighetsbestämmande för oxidationen under förutsättning att det finns tillräckligt med syre i materialet. ROOH kan också sönderdelas så att nya radikaler uppkommer och R• återbildas, se figur 1.



Figur 1. Autooxidationskedjan.

Terminering sker då en radikal reagerar med en annan radikal eller med en antioxidant och bildar en stabil förening.

Antioxidanter finns av två slag: primära och sekundära. De primära reagerar främst med alkylradikaler, P•, och peroxyradikaler, POO•, genom att donera ett väte. Den då bildade radikalen bör inte själv kunna attackera polymeren, men den bör kunna deltaga i en termineringsreaktion med en annan radikal.De sekundära antioxidanterna fungerar genom att sönderdela hydroperoxidgrupper utan att bilda nya radikaler.
För att stabilisera materialet under bearbetning används vanligen en blandning av primära och sekundära antioxidanter som har litet mindre molekylstorlek så att de lättare skall kunna röra sig i materialet. För långtidsstabilisering används en blandning med större molekyler som inte avdunstar så lätt. [5] [6] [7]

Bland de artiklar som utkommit beträffande åldring av polymerer kan nämnas:

G.Kavafian [8] som visat att endast de amorfa delarna av en polymer bryts ner vid termooxidativ åldring.

W.L.Hawkins, W.Matreyek och **F.H.Winslow** [9] som även de kommit fram till att enbart de amorfa delarna av en semikristallin polymer reagerar med syre, samt att många antioxidanter fungerar dåligt vid temperaturer över materialets smältpunkt.

A.Holmström [10] som undersökt accelererad termooxidativ åldring av polyeten vid temperaturer över dess smältpunkt och kunnat konstatera att man inte kan förutsäga materialets livslängd vid lägre temperaturer utifrån dessa resultat.

H. Schott och **W.S.Kaghan** [11] studerade förändringar av LD- och HD-polyeten vid upprepad extrudering. De ansåg att förändringar hos materialet berodde på exponering för värme och möjligen oxidation men inte på skjuvkrafter vid bearbetningen.

3 Experimentellt

3.1 Utförande

Polymeren bearbetades genom extrudering. Den accelererade åldringen innebar exponering i värmeskåp med styrd laminär strömning under 72 timmar vid 90 ± 2 °C i luft, vilket skall motsvara ungefär ett års användning av produkten vid 25 °C. I Arrheniusberäkningarna av åldringstiden har aktiveringsenergin antagits vara 71 kJ/mol, vilket troligen är ett för lågt värde för detta stabiliserade system. Den accelererade åldringen kan alltså motsvara en längre användnigstid. [12][13]

De erhållna resultaten kan inte antagas gälla för andra material, bearbetningsmetoder, åldringstemperaturer eller åldringstider.

Den ursprungliga projektplanen omfattade serier om sju bearbetningar och/eller sju åldringar. Polymeren visade sig dock vara mycket bättre stabiliserad än vad som antagits, varför projektet förlängdes till att omfatta tio bearbetningar och nio åldringar varefter materialet tog slut.

Prover togs ut efter varje bearbetning respektive åldring. De analyserades sedan genom

- dragprov
- FT-IR
- SEC
- MFR
- DSC
- SEM

3.2 Material

Materialet som användes var NCPE 1811, som är en lågdensitetspolyeten (LDPE) avsedd för filmblåsning av produkter med goda optiska egenskaper utan speciella hållfasthetskrav, såsom mindre påsar och tunn film avsedd för förpackning. NCPE 1811 innehåller antioxidant, släppmedel och antiblock. Enligt tillverkaren skulle detta material vara lättstabiliserat. Så visade sig inte vara fallet. Vid jämförelse mellan denna batch, nummer S-518653, och en annan batch framkom stora skillnader i induktionstemperatur, 219,6 ± 2,0 °C jämfört med 210,5 ± 0,6 °C, se kapitel 4.5.

Materialdata enligt tillverkaren framgår av nedanstående tabell.

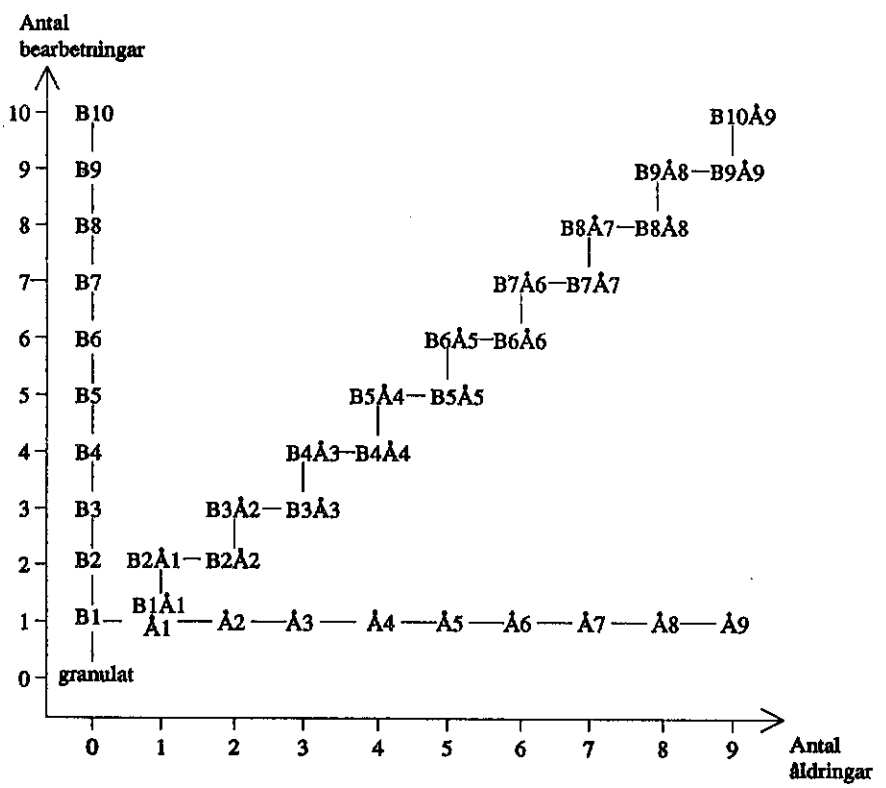
	Typiskt värde	Provningsmetod
Materialdata		
Smältindex, 190 °C, 2,16kg	2,2 g/10 min	ISO 1133
Densitet	922 kg/m ^{3}	ISO 1183 D, ISO 1872-2B
Mekaniska egenskaper (mätt på 40 µm tjock film) längs med/tvärs filmriktningen		
Flytspänning (500 mm/min)	11/10 MPa	ISO 1184
Draghållfasthet (500 mm/min)	25/15 MPa	ISO 1184
Töjning (500 mm/min)	200/600 %	ISO 1184
Rivhållfasthet	2/2 N	ISO 6383/2

3.3 Provseriernas uppläggning

Tre olika provserier undersöktes: en serie upprepad bearbetning, en serie accelererad åldring och en serie upprepad bearbetning med mellanliggande accelererad åldring, se figur 2.

1. Materialet i den beabetade serien extruderads totalt tio gånger. Proven Betecknades B1, B2 osv, där numret står för antalet bearbetningar.
2. I den serie som åldrades bearbetades materialet en gång och åldrades därefter i 90 °C. Var 72:a timme gjordes ett provuttag. Dessa kallades Å1, Å2 Å3 osv, där siffran står för antalet åldringscykler.

3. För den kombinerade serien extruderades materialet först och åldrades sedan 72 timmar i 90 °C, varefter denna cykel upprepades. Provuttag gjordes efter varje halvcykel. Följande beteckningar användes: B1Å1 - matrialet är bearbetat en gång och åldrat en gång, B2Å1 - materialet är bearbetat två gånger och åldrat en gång, B2Å2 - materialet är bearbetat två gånger och åldrat två gånger osv.



Figur 2. Beteckningar inom de olika serierna.

Proverna förvarades, liksom materialet mellan bearbetningstillfällena, i kylrum vid en temperatur av 5 till 8 °C för att minimera oönskad nedbrytning.

3.4 Bearbetning

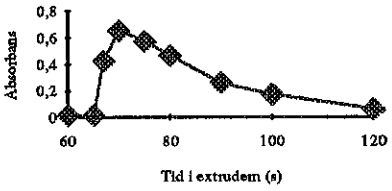
Utrustning: Brabender PLE 651, enkelskruvextruder

Brabender transportband modell 8424, modifierat med luftkylning

Christy & Norris Spruemaster, kvarn med fyra knivar försedd med 4 hkr Crompton-Parkinsonmotor, 1420 varv /minut, och hålskiva med håldiametern 6 mm

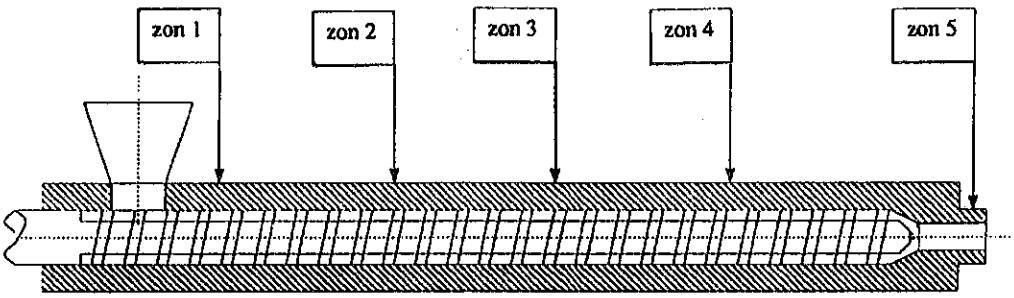
Extruderingsdata:
En skruv av typ Brabender 444252-4 som är att betrakta som en normal polyetenskruv användes. Skruvdiametern var 19,0 mm och cylinderdiametern 19,1 mm. Munstyckets dimensioner var 20 x 0,8 mm. Varvtalet var 120 varv per minut.

Uppehållstiden undersöktes genom att ett korn masterbatch (färg) släpptes ned i extrudern varefter färgens absorbtion i det extruderade bandet mättes med IR-spektroskopi. Kurvan absorbans versus tid (s) är approximativt Gaussfördelad med topphöjden vid cirka 70 s och bredden vid halva topphöjden ungefär 21 s (figur 3).



Figur 3. Uppehållstidsfördelningens utseende

Transportbandets hastighet var 3,1 cm per sekund. Luftkylning användes. Temperaturprofilen hos extrudern var sådan, att temperaturen hos zon 1 var 150 °C, zon 2 170 °C, zon 3 180 °C, zon 4 190 °C, och zon 5 200 °C.



Figur 4. Skiss över extruder i genomskärning med temperaturzoner.

Tillvägagångssätt
Materialet levererades som granulat i säckar om 25 kg från Neste Polyeten AB. Det extruderade materialet granulerades till fina flingor, synbarligen mindre än 30 mm², under kylning med flytande kväve. Kylningens syfte var att förhindra värmeinducerad nedbrytning av polymeren under malningen. Såväl extruder som kvarn togs isär och rengjordes efter varje användningstillfälle.

3.5 Accelererad termooxidativ åldring

Utrustning: SALVIS 270 ED, klimatskåp med laminär strömning enligt DIN 50011

Parametrar:
Temperatur: 90 ± 2 °C
Uppehållstid: 72 timmar
Luftgenomströmning: 2100 liter per timme, vilket var högsta möjliga mängd

Tillvägagångssätt:
Den extruderade tejpen klipptes i bitar med en längd av knappt en meter som hängdes dubbelvikta på stålstänger. I varje skåp hängdes tre stänger med plastremsorna hängande så, att de inte vidrörde skåpets botten eller hängde över varandra.

Kommentarer:
Det var viktigt att plastremsorna inte hängde över varandra, mot skåpbotten eller klibbade ihop. Då påverkas strömningen genom skåpet, vilket innebär att lufttillförsel och borttransport av eventuellt bildade flyktiga ämnen ändras. Där plasten ligger dubbelt blir diffusionslängden för syre större och nedbrytningen antagligen mindre. För att inte riskera att proverna förväxlades blandades inte olika länge åldrade material i samma skåp. Enligt datalogger höll sig skåpens temperatur inom det angivna intervallet.

3.6 Analysmetoder

3.6.1 Dragprov

Utrustning: Instron 1122, dragprovningsmaskin med
Instron Long Travel-extensometer

Parametrar:
Draghastighet: 50 mm/minut
Referenslängd: 20 mm

Standarder:
Dragprov: SS 24 10 20, ISO 1184
Provkropp: SIS 16 22 02
Provkroppens totallängd var 75 mm, midjebredden 3,95 mm, midjelängden 25 mm och tjockleken mellan 0,82 och 0,92 mm.

Tillvägagångssätt:
Provkroppar enligt ovan stansades ur den extruderade filmen. Tjockleken på provkroppens midja mättes på tre ställen, varefter medelvärdet beräknades. Provkropparna förvarades i rumstemperatur ungefär tolv timmar innan dragprovet utfördes. För varje provuttag drogs minst sju stycken provkroppar.

Kommentarer:
De dragprovsresultat inom varje provuttag som hade högst respektive lägst värde med avseende på brottöjning räknades bort för att på ett systematiskt sätt utesluta eventuella avvikande värden. För B1 drogs dubbla antalet provkroppar för att få ett säkrare värde. Spridningen var för en del prov ganska stor.

3.6.2 FT-IR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Transmissionsspektroskopi

Utrustning: Mattson Cygnus® 100

Parametrar:
Typ av spektra: absorbtionsspektra
Antal svep:32 st
Upplösning:4/cm
Irisstorlek: 25 %
Förstärkning: 1 gång
Detektor: DTGS-detektor
Spegelhastighet: 0,32 cm/s
Apodisationsfunktion: triangel

Tillvägagångssätt:
För att få en lämplig absorbans mellan 2200 och 1600 cm^{-1} pressades banden till film med en tjocklek av ungefär 0,2 mm, på vilka absorbtionsspektra togs upp.

Attenuated Total Reflectance (ATR)-spektroskopi

Utrustning: Mattson Cygnus® 100

Parametrar:
Typ av spektra: absorbtionsspektra
Antal svep:100 st
Upplösning:4/cm
Irisstorlek: 50 %
Förstärkning: 2 gånger
Detektor: DTGS-detektor
Spegelhastighet: 0,32 cm/s
Apodisationsfunktion: triangel
ATR-kristalll: KRS-5

Tillvägagångssätt:
Ett stycke av det extruderade bandet klämdes fast mot kristallen, varefter ett absorbtionsspektrum togs upp.

3.6.3 SEC, Size Exclusion Chromatography

Utrustning: Waters 150 C+V

Parametrar:
Lösningsmedel: 1,2,4-triklorbensen, TCB
Analystemperatur: 135 °C
Upplösningstid: 16 timmar
Upplösningstemperatur: 135 °C
Detektor: RI-detektor (Refractive Index)
Filter: Waters metallfilter, 0,45 µm porositet
Injektionsvolym: 250 µl
Datorprogram: Waters Expert Ease
Kalibrering: Linjär polyetenkalibrering baserad på snäva polystyrenstandards och breda polyetenstandards

Tillvägagångssätt:
Provmaterialet löstes upp i lösningsmedlet under cirka sexton timmar och injicerades därefter i kolonnerna.

Kommentarer:
De flesta värdena är enkelprov. Att få fram värden för fler provuttag prioriterades framför dubbelprov. En del av proven har dock analyserats vid mer än ett tillfälle.

3.6.4 MFR, Melt Flow Rate

Utrustning: Göttfert MPS-E

Parametrar:
Vikter: 10, 5 och 2,16 kg.
Smälttid: Fyra minuter med en belastning på 21,6 kg
Fördröjning: fem sekunder innan mätvärden registrerades.
Antal mätvärden per last: tio stycken

Standard: ISO 1133-2, förutom vad som anges nedan

Tillvägagångssätt:
Plastfilmen klipptes ned i små bitar, understigande 2,5x2,5 mm.Materialet låg i rumstemperatur under minst sex timmar innan det snabbt packades i apparaten, varefter denna startades. Varje provuttag kördes två gånger, en för den tyngsta vikten och en gång för de båda lättare. Eventuella mycket avvikande mätvärden ströks, varefter ett medelvärde beräknat på resterande värden beräknades. Dessa är minst åtta stycken.

Kommentar:
Med Göttfert MPS-E bortfaller en del av ISO 1133-2 då mätproceduren är automatiserad så att viktbelastning och beräkning av massa sker automatiskt.

3.6.5 DSC, Differential Scanning Calorimetry

1. Kristallinitetsbestämning

Utrustning: Perkin-Elmer DSC 7 Differential Scanning Calorimeter
Perkin-Elmer TAL 7/7 Instrument Controller
Perkin-Elmer 7700 Professional Computer

Parametrar:
Datorprogram: Perkin-Elmer Idris
Begynnelsetemperatur: 45 °C
Sluttemperatur: 130 °C
Temperaturökning: 10 °C/minut
Provvikt: Cirka 10 mg
Provbehållare: 40 µl aluminiumkopp av standardtyp med lock
ΔH_{ref} = 233 J/g (=ΔH för dotriakontan)

Tillvägagångssätt:
Först upphettades proven till 130 °C för att få samma geometri och bästa möjliga kontaktyta mellan prov och provkopp. De kyldes sedan ner med 10 °C/min och upphettades efter två minuter åter. Topptemperatur och ΔH mättes vid båda uppvärmningarna.

Kommentarer:
Skillnaden i uppmätta värden mellan de båda uppvärmningarna för ett prov var liten. Analyserna utfördes i kvävgasatmosfär. Proven som undersöktes var det för alla serier gemensamma B1 samt vart tredje prov därefter.

2. Induktionstemperatur

Utrustning: Mettler DSC 30, mätcell
Mettler 4000, processorsystem

Parametrar:
Begynnelsetemperatur: 50 °C
Sluttemperatur: 250 °C
Temperaturökning: 10 °C/minut
Provvikt: Cirka 6 mg
Provbehållare: 40 µl aluminiumkopp av standardtyp utan lock

Tillvägagångssätt:
Ett granulatkorn skars i tunna skivor av vilka tvärssnittsskivor vägdes in i provkoppen, som sattes in i apparaten. Efter en automatisk stabiliseringsperiod om två minuter började temperaturen att stiga. Med hjälp av datorprogrammet räknades induktionstemperaturen ut som den punkt där baslinjens tangent korsar den exoterma lutningens tangent genom en punkt 10 mW över baslinjen.

Kommentar:
Det är viktigt att kontrollera att den exoterma lutningens tangent är representativ. Det var den i dessa fall.

3. Induktionstid

Utrustning: Perkin-Elmer DSC 7 Differential Scanning Calorimeter
Perkin-Elmer TAL 7/7 Instrument Controller
Perkin-Elmer 7700 Professional Computer

Parametrar:
Datorprogram: Perkin-Elmer Idris
Begynnelsetemperatur: 45 °C
Sluttemperatur: 200 °C
Temperaturökning: 80 °C/minut
Provvikt: Cirka 10 mg
Provbehållare: 40 µl aluminiumkopp av standardtyp utan lock

Tillvägagångssätt:
Ett prov gjordes i ordning analogt med ovanstående, sattes in i apparaten i vilken syrgasatmosfär rådde, varefter temperaturen höjdes till 200 °C med 80 °C/minut.

Kommentar:
Proven gjordes som en första undersökning. Eftersom resultatet blev svårtolkat undersöktes endast B1 och B10Å9.

3.6.6 SEM, Svepelektronmikroskopi

Utrustning: Jeol JSM 35, svepelektronmikroskop

Parametrar:
Accelerationsspänning: 15 kV

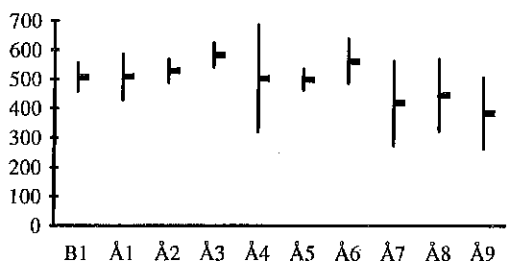
Tillvägagångssätt:
Proven limmades fast vid provhållarna med silverfärg. Därefter belades de med en tunn ledande guldbeläggning med hjälp av sputteringteknik. Såväl prov tagna ur den extruderade filmen som från mitten av en till brott dragen dragprovkropp studerades.

Kommentar:
I avsikt att studera tvärsnittsytan hos ett till brott draget prov nedsänktes ett sådant i flytande kväve under drygt två minuters tid, men då materialet inte blev tillräckligt sprött för att kunna knäckas kunde inte ytundersökningen genomföras. Vid mycket hårdhänta försök att bryta det kylda provet genom att slå på det med en hammare trasades det sönder till i längsriktningen sammanhängande trådar.
Försök att med elektronmikroskopet och specialutrustning följa hur en liten provstav drogs till brott gick också om intet eftersom guldbeläggningen inte var tillräckligt elastisk utan sprack i så stor omfattning att inget kunde urskiljas på grund av uppladdningseffekter.

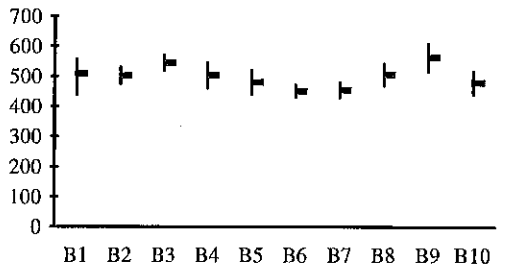
4 Resultat och diskussion

4.1 Dragprov

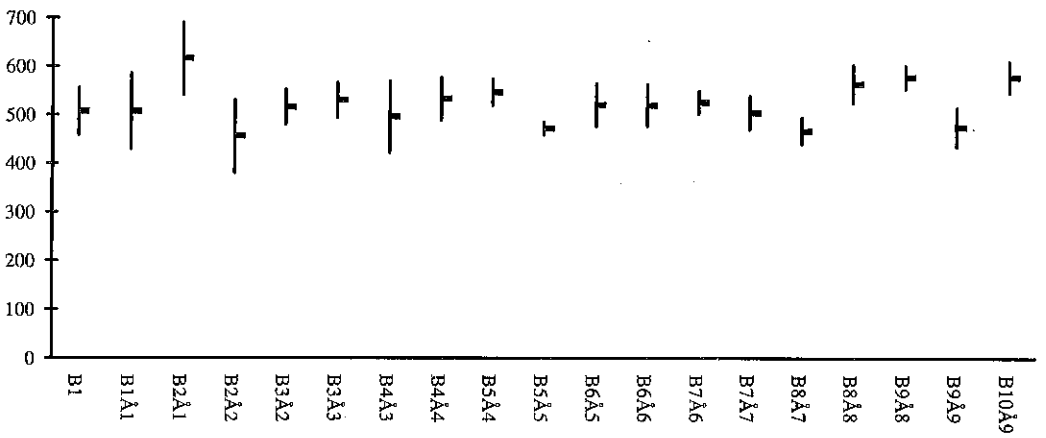
Dragprovningen visar, även om värdena är spridda för en del prov, att inga större förändringar i brottöjning sker (figur 5). Inte heller har några större förändringar i brottspänning kunnat påvisas. Den har värden inom intervallet 1,2 ± 0,1 MPA med en standardavvikelse av upp till ± 0,2 MPa. Även spänningen vid sträckgränsen förblir opåverkad av behandlingen. En liten skillnad är att de åldrade proverna har något högre värden än de oåldrade oavsett vilken serie de tillhör (figur 6.). Fastän skillnaderna är små måste noggrannheten betraktas som acceptabel då spänningen uppmättes maskinellt och den enda större felkällan torde vara tjockleksmätningen av provbiten. Mätningarna av töjning vid sträckgränsen får däremot anses vara mindre noggranna då en mätnoggrannhet motsvarande ± 1 %enhet har förelegat. Denna töjning har uppgått till cirka 13 %.
En del av åldringsseriens dragprover visade en tendens att gå av utan att spänningen steg nämnvärt. Om den å andra sidan steg, kunde den bli jämförelsevis hög, varför medelvärdet blev i stort sett samma som för bearbetade prover.



Brottöjning för åldringsserien (%)

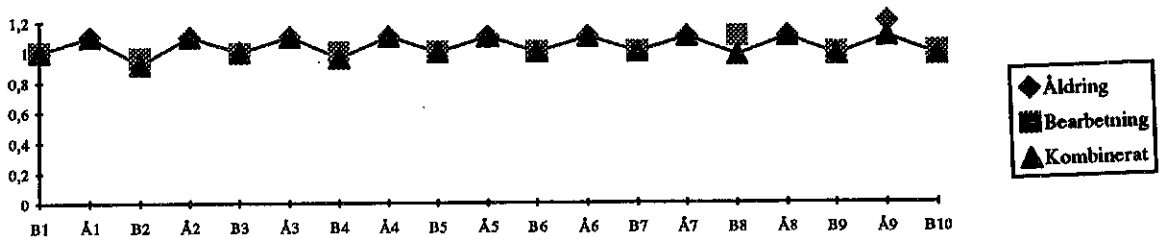


Brottöjning för bearbetningsserien (%)



Brottöjning för den kombinerade serien (%)

Figur 5. Brottöjningsdiagram. De lodräta strecken genom punkterna visar provets standardavvikelse.



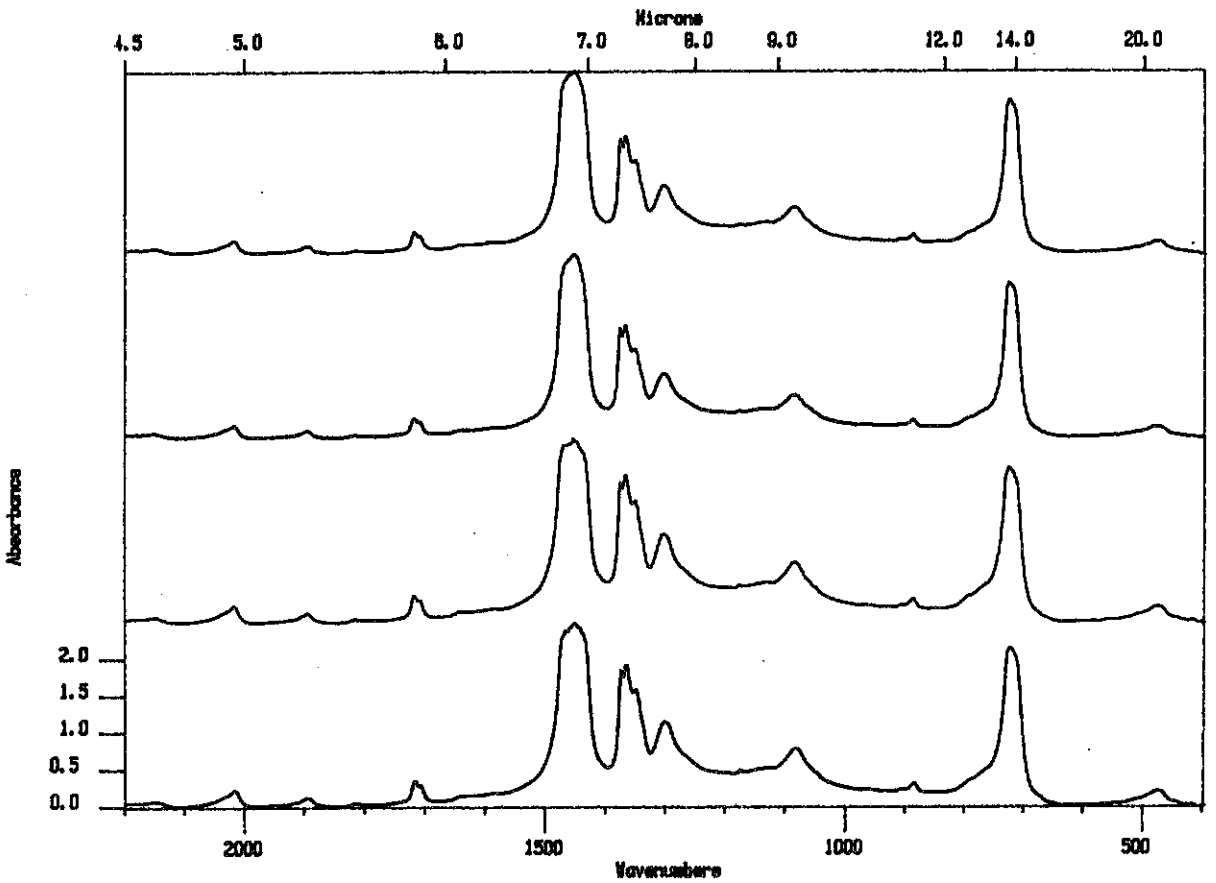
Figur 6. Spänning vid sträckgränsen för de olika serierna (MPa) .

Provens beteckningar stämmer med punkternas beteckningar för den åldrade och bearbetade serien, medan beteckningarna för den kombinerade seriens prover är texten vid både den aktuella punkten och punkten till vänster om denna. (Till exempel representerar triangeln vid Å6 prov B6Å6.)

4.2 FT-IR

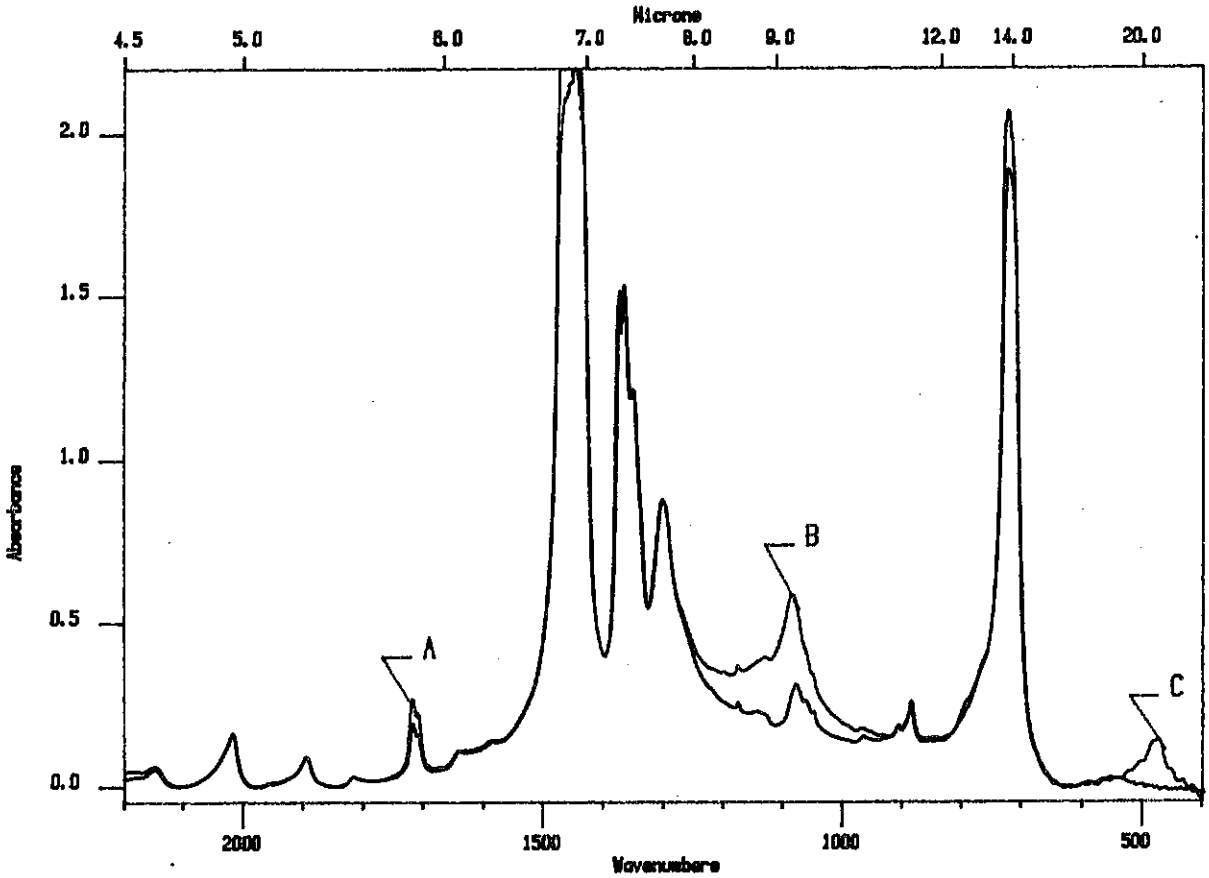
Transmissionsspektroskopi

Som synes av spektra i figur 7 förelåg inga synliga skillnader mellan transmissions-spektra från de olika seriernas sista provuttag och det första, endast en gång extruderade provet (B1), vilket visar att ingen märkbar nedbrytning ägt rum. Differensspektra mellan B1 och ovannämnda provuttag gav ingen information då enbart brus syntes.



Figur 7. Spektra från första och sista prov, i ordningen (uppifrån och ner) Å9, B10, B1 och B10Å9

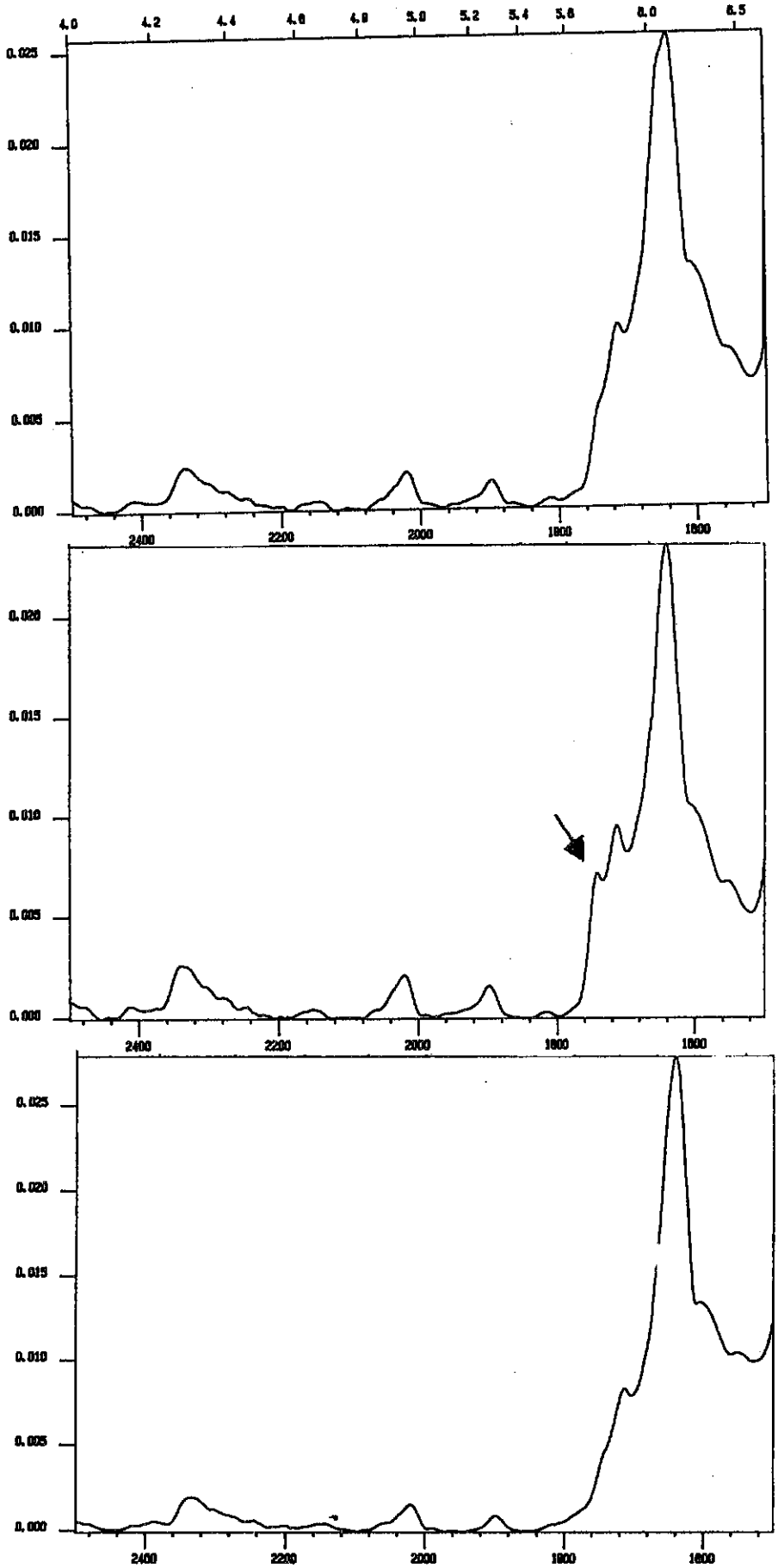
Jämförelse mellan spektra från det av Bogren och Linde använda materialet (NCPE 1801-PH) och det här använda NCPE 1811 visar på tre större skillnader, i figur 8 märkta A, B respektive C. Toppen vid A kan vara metyletylketon, MEK, som är en vanlig kedjeöverförare. C kan vara någon oorganisk tillsats. Att någon specifik stabilisatortopp inte syns beror troligen på dess jämförelsevis låga halt.



Figur 8. Jämförelse mellan NCPE 1801-PH och NCPE 1811.
NCPE 1811 ligger över NCPE 1801-PH vid A, B och C.

ATR-spektroskopi

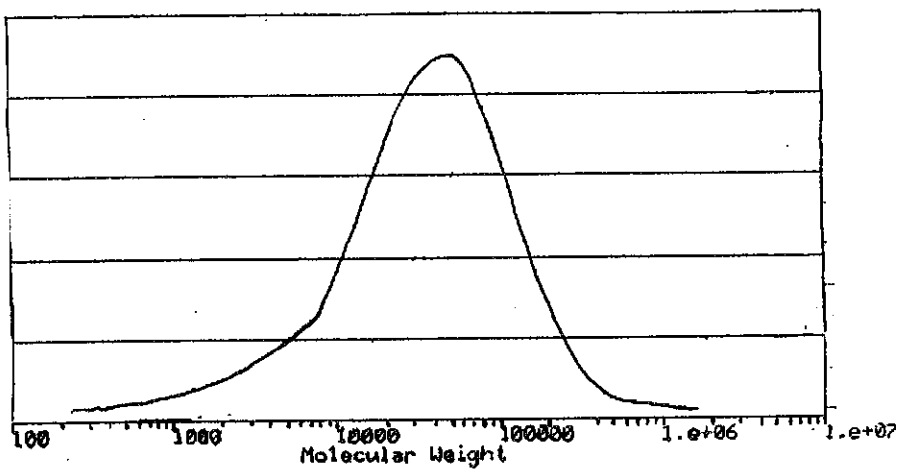
Till skillnad från spektra av B9Å9 och B1 uppvisar Å9:s spektrum en tydlig topp vid cirka 1743 cm^{-1}, som kan härröra från en ester (figur 9). Det kan tyda på att detta provs yta är mer nedbruten än de båda övrigas eller att någon tillsats, till exempel stabilisator, diffunderat ut till ytan. Dock är detta en osäker tolkning då endast ett spektrum tagits upp för varje prov. Toppen vid 1715 cm^{-1} kan bestå av två överlappande toppar, en karboxylsyra- och en ketontopp, medan toppen vid 1643 cm^{-1} kan orsakas av en kol-koldubbelbindning. På grund av att signalintensiteten avtar med kortare våglängd går det inte att fastställa om det finns någon dubbelbindningstopp vid 3200-3600 cm^{-1} [14]



Figur 9. ATR-spektra (absorbans versus vågtal) för B1, B9Å9 respektive Å9 Vid pilen syns en trolig estertopp.

4.3 SEC

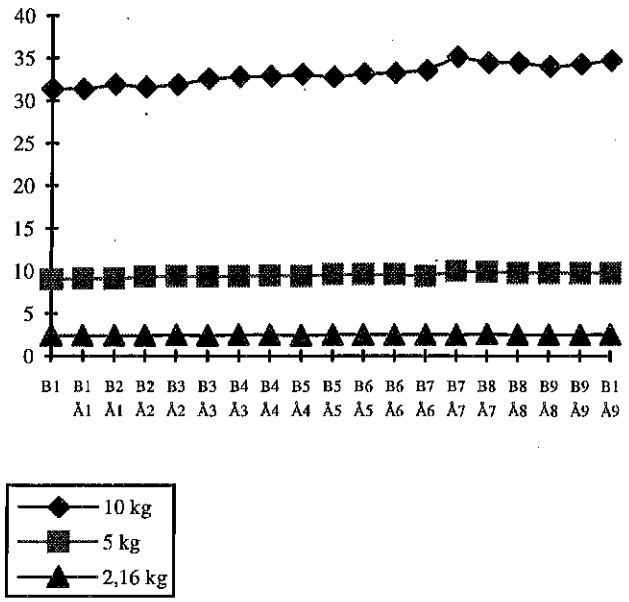
En lågmolekylär störning har påverkat M_n för i stort sett hela serien, men mindre påverkan för M_n > 20 000 syns trolig. Det korrekta värdet på M_n torde ligga mellan 19 000 och 20 000 för samtliga prov (se appendix) [15]. Proven är inte kompenserade för långkedjeförgrening, vilket innebär att alla värden, i synnerhet på M_w, är för låga. Sammantaget visar resultaten att inga större ändringar kan ha ägt rum. Skillnaderna mellan de olika M_n-och M_w-värdena beror på att apparaten inte varit kalibrerad likadant vid de olika körningstillfällena.



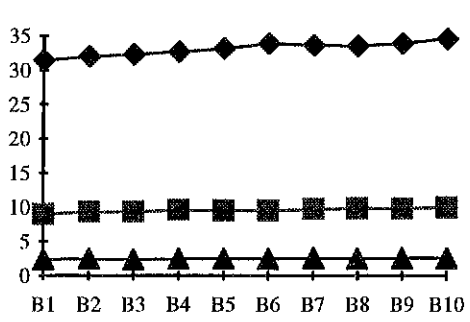
Figur 10. Typisk SEC-kurva, i detta fall från prov Å1.

4.4 MFR

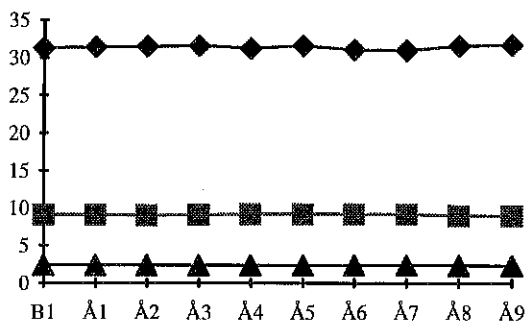
För den rena åldringsserien ligger MFR-värdena i stort sett oförändrat, medan en svagt ökande tendens kan skönjas för bearbetningsserien och den kombinerade serien.



FR för den kombinerade serien.



FR för bearbetningsserien.



MFR för åldringsserien.

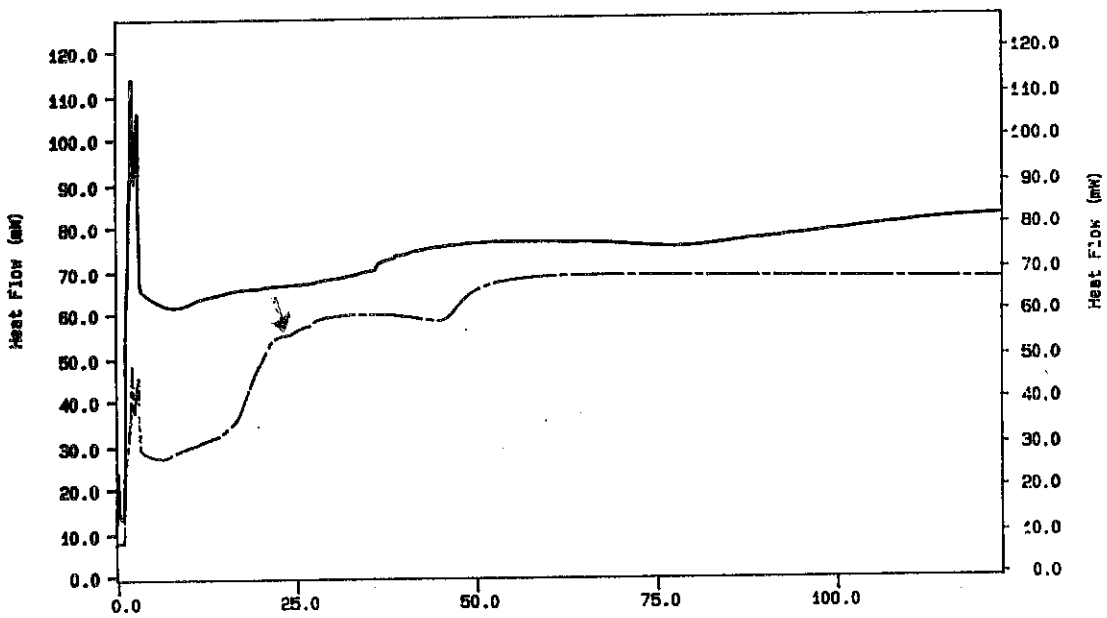
Figur 11. MFR-kurvor

4.5 DSC

Kristalliniteten var i stort sett samma för de prover som undersöktes, cirka 48 % om 233 J/g används som referensvärde. Även topptemperaturen var konstant, cirka 114 °C.

Induktionstemperaturen för materialet (B1) var 219,6 ± 2,0 °C, baserat på fem mätvärden. Ett sjätte värde uteslöts såsom varande avvikande (233,5 °C). Jämfört med en annan batch (S-1500482), vars induktionstemperatur var 210,5 ± 0,6 °C, hade alltså detta prov en högre stabiliseringsgrad, samt en troligen ojämnt fördelad stabilisator. För B10Å9 uppmättes induktionstemperaturen till 217,4 °C. Skillnaden mellan de båda temperaturerna bedömdes vara så liten att analys av ytterligare prover inte var motiverad.

Induktionstiden gick inte att utvärdera på grund av kurvans utseende (figur 12). Det hade eventuellt gått att få ett bättre resultat vid en lägre temperatur. Vid en likadan undersökning av prov B10Å9 som avbröts efter 25 minuter (vid pilen i figur 12) befanns att provet ännu var vitt. Kurvans utseende indikerar att detta material inte enbart är stabiliserat med fenoliska antioxidanter.



Figur 12. Induktionstider för B1 (heldragen) och B10Å9 (streckad).

4.6 SEM

De bilder som togs av ytan på de extruderade banden vid 390 gångers förstoring visar att de prov som åldrats i sista steget före undersökning verkar ha mer ojämna ytor än de prov som bearbetats.

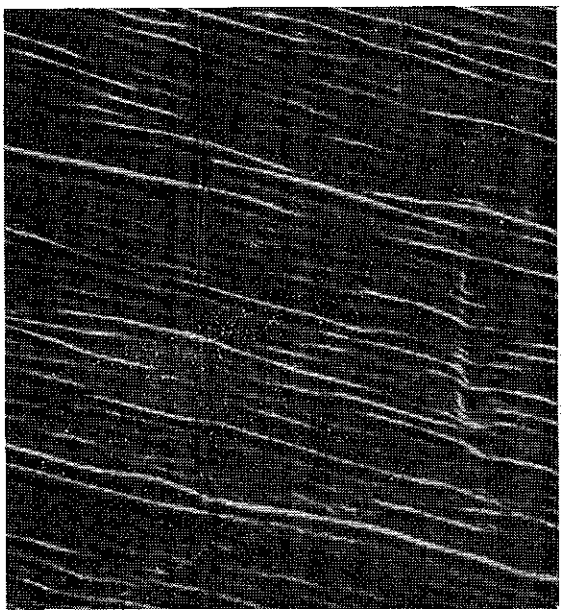
Ytorna hos de till brott dragna proven skiljer sig åt: De prov som åldrats före dragning har en slät yta medan de som bearbetats har en vågig yta med tydliga åsar tvärs dragriktningen. De före dragning bearbetade proven har fler och tydligare sprickor än de åldrade (16).

Ytor av prov (Förstoringsgrad: 390 ggr)

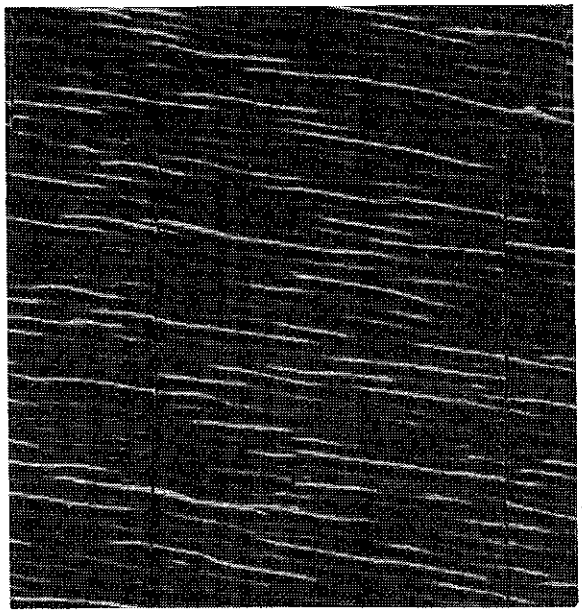
Figur 13. De bearbetade provens ytor ser likadana ut: de saknar struktur och de går endast att avbilda där de är tillräckligt repiga. Här syns B10Å9.

Figur 14. Så här kan det se ut på ett åldrat prov, i detta fall B9Å9.

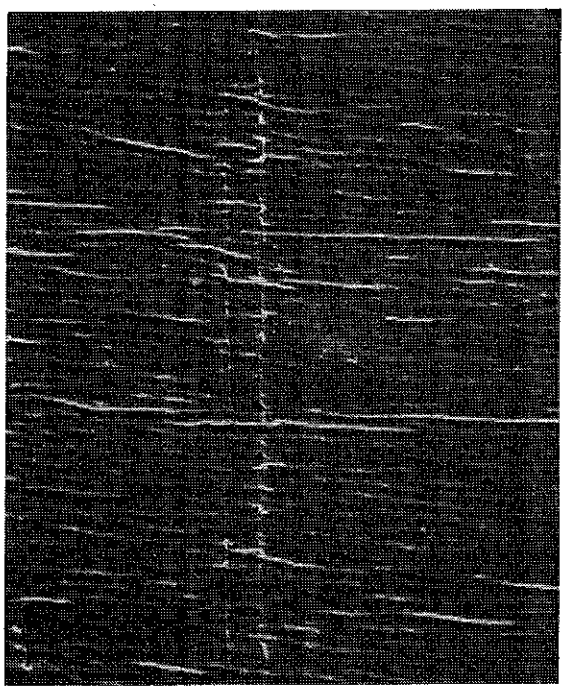
Ytor av till brott dragna prov (Förstoring 1000 ggr om inget annat uppges)



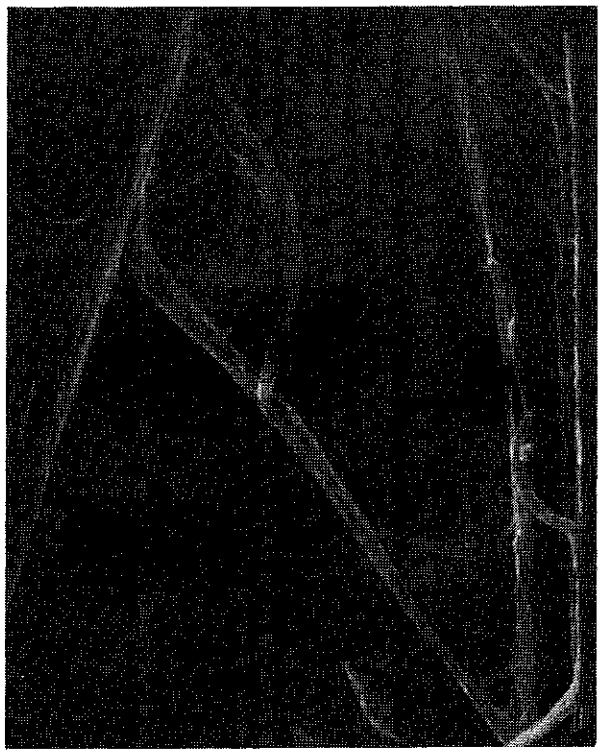
Figur 15. Det en gång extruderade B1 har få och långa sprickor och tydliga åsar tvärs dragriktningen.



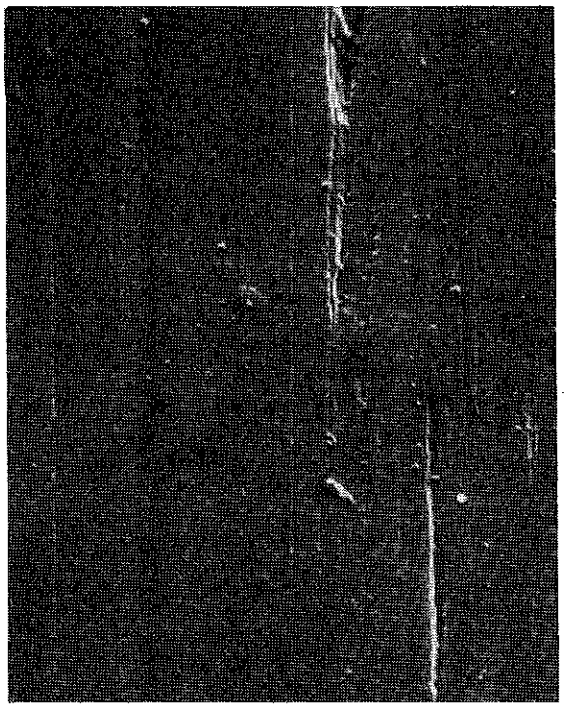
Figur 16. B10Å9 är snarlikt, men dess sprickor är fler och kortare.



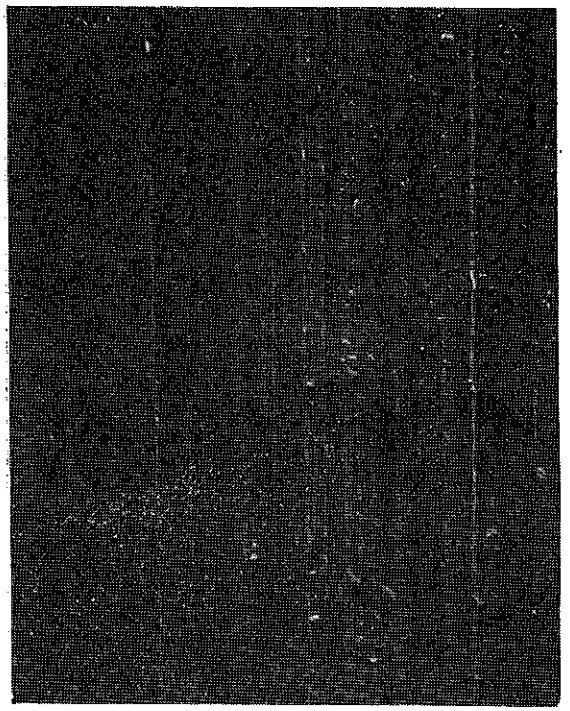
Figur 17. B10 har mycket tätare, kortare och troligen grundare åsar. Det verkar ha få sprickor men en del skjuvzoner.



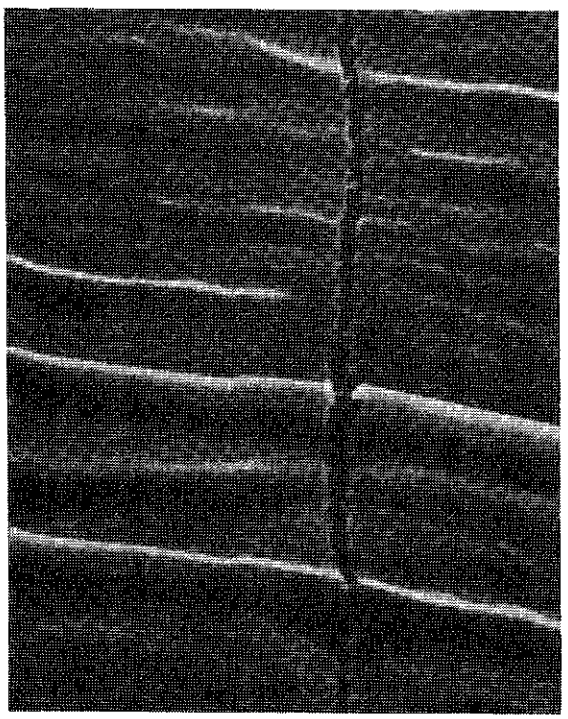
Figur 18. På B1 syns troliga mikrofibriller i en spricka (3000 ggr)



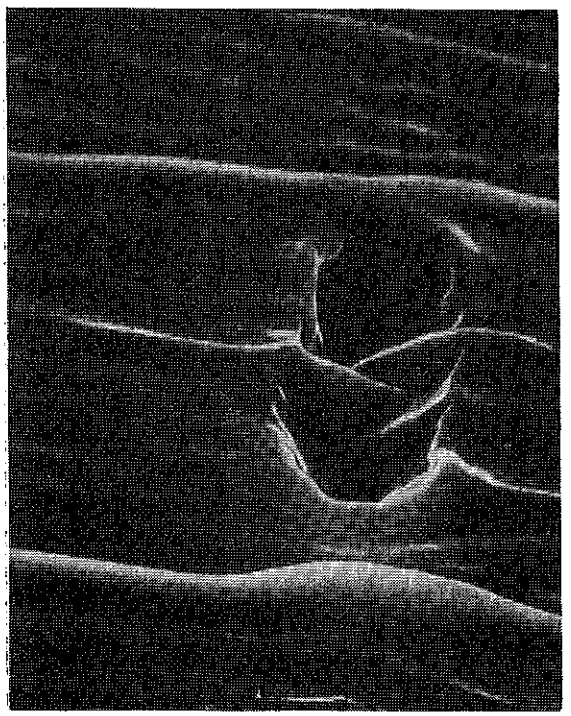
Figur 19. Å9 har, liksom B9Å9, släta ytor utan åsar men med en del skjuvzoner. Obetydliga, om några, sprickor syns.



Figur 20. Se text till figur 19.



Figur 21. B1:s åsar är ännu förbundna med smala trådar tvärs över sprickan. (förstoringsgrad 6500 ggr)



Figur 22. Åsarna syns i en trolig spricka på B1:s yta vid 3900 gångers förstoring.

5 Slutsatser

Den främsta slutsatsen är att materialet inte brutits ner i någon nämnvärd omfattning av behandlingarna. Detta beror troligtvis på att materialet varit för välstabiliserat för att kunna brytas ned under de givna förutsättningarna. För framtida projekt torde det vara lämpligt att närmare undersöka materialets stabilisatorhalt innan arbetet påbörjas. Ett "bibliotek" med IR-spektra av kända tillsatser och material med olika historia skulle kunna vara användbart i detta sammanhang.

Tre dygns åldringstid är tillräckligt för att syre skall hinna diffundera in i proverna i tillräcklig omfattning för att oxidation skall kunna börja [5]. Om någon oxidation av materialet alls äger rum får inga med de här använda analysmetoderna detekterbara materialförändringar uppstå, och molekylförstorande reaktioner måste motverka eventuella kedjeklipp. I så fall måste de uppkomna produkterna dels tåla fortsatt bearbetning och dels ha en struktur som ser likadan ut vid undersökning med SEC. Detta förefaller inte sannolikt.

Att de till brott dragna dragproven inte knäcks vid låg temperatur beror troligen på deras höga kristallinitet.

6 Att gå vidare med

Enligt föregående kapitels resonemang kan undersökningar av projekt liknande detta men med någon eller flera av följande ändringar lämplig prioritetsordning vara intressanta:

- Andra åldringstider
- Belysning med UV-ljus
- Avgasning
- Andra bearbetningsmetoder eller kombinationer av olika sådana
- Andra polymerer eller polymerblandningar
- Efterdosering av stabilisator och tillsatsämnen för att undersöka hur använda tillsatser påverkar materialet tillsammans med nya
- Olika mängder av väl kända tillsatser i kända koncentrationer i samma polymer för att försöka avgöra om och hur tillsatserna påverkar varandra
- Avsvalningshastighet för att se om någon viss nedbrytningsreaktion gynnas på någon annans bekostnad inom ett temperaturintervall, och om den i så fall går att hämma genom lämplig tillsats.

Appendix - Mätvärden

1. Dragprov

Siffrorna anger genomsnittet för de fem värden som återstod efter strykning av högsta och lägsta värde samt standardavvikelsen för dessa fem värden.

namn	spänning vid sträckgräns (MPa)	töjning vid sträckgräns (%)	spänning vid brott (MPa)	töjning vid brott (%)
B1	1,02±0,03	12,5±1,1	1,3±0,07	508±49
B2	0,96±0,03	13,4±1,3	1,2±0,10	502±29
B3	0,99±0,04	13,0±0,7	1,3±0,06	545±26
B4	1,0±0,02	11,4±1,3	1,2±0,06	503±42
B5	1,0±0,02	12,4±1,5	1,2±0,13	480±40
B6	1,0±0,05	12,6±1,5	1,1±0,10	451±20
B7	1,0±0,03	12,2±0,4	1,1±0,07	455±25
B8	1,1±0,10	11,8±1,5	1,2±0,06	505±36
B9	0,99±0,02	12,4±1,5	1,3±0,09	563±47
B10	1,0±0,03	12,4±2,1	1,2±0,13	479±38
Å1	1,1±0,02	13,8±1,1	1,2±0,14	507±78
Å2	1,1±0,02	13,4±0,9	1,3±0,12	527±39
Å3	1,1±0,05	13,2±0,8	1,3±0,03	583±41
Å4	1,1±0,03	14,8±0,8	1,3±0,18	502±182
Å5	1,1±0,06	14,0±2,3	1,2±0,18	498±36
Å6	1,1±0,01	14,0±0	1,3±0,19	561±76
Å7	1,1±0,02	14,0±0	1,1±0,12	418±144
Å8	1,1±0,02	13,4±1,7	1,2±0,15	446±122
Å9	1,2±0,05	14,4±2,1	1,1±0,13	384±120
B2Å1	0,92±0,01	14,4±0,9	1,3±0,16	615±75
B2Å2	1,1±0,06	13,8±1,9	1,2±0,16	455±75
B3Å2	1,0±0,05	12,4±0,9	1,2±0,09	515±36
B3Å3	1,1±0,03	13,6±1,5	1,2±0,10	530±36
B4Å3	0,96±0,02	12,6±0,9	1,2±0,13	496±73
B4Å4	1,1±0,02	14,6±0,9	1,3±0,03	532±44
B5Å4	1,0±0,03	12,4±0,5	1,3±0,05	546±27
B5Å5	1,1±0,04	12,4±0,5	1,2±0,06	472±13
B6Å5	1,0±0,04	12,2±1,1	1,2±0,07	520±45
B6Å6	1,1±0,01	14,6±0,5	1,2±0,06	520±43
B7Å6	1,0±0,02	12,6±1,3	1,2±0,03	526±24
B7Å7	1,1±0,01	14,2±0,8	1,2±0,11	505±35
B8Å7	0,98±0,04	12,2±1,5	1,1±0,09	467±28
B8Å8	1,1±0,02	13,4±0,9	1,3±0,03	564±39
B9Å8	0,98±0,03	12,8±0,8	1,3±0,04	577±24
B9Å9	1,1±0,02	13,0±1,9	1,2±0,11	475±41
B10Å9	0,98±0,02	12,2±1,5	1,3±0,03	578±32

2. SEC

Proverna analyserades vid tre olika tillfällen då apparaten varit olika kalibrerad.
Av kolumnen analystillfälle framgår vilka prover som körts vid samma kalibrering.

namn	$M_n * 10^{-3}$	$M_w * 10^{-3}$	Analys-tillfälle
B1	17,4	63,8	1
B2	16,9	63,8	1
B3	17,2	63,5	1
B4	16,8	63,7	1
B5	17,2	63,2	1
B6	17,7	64,9	1
B7	17,0	62,9	1
B8	20,6	69,7	3
B9	18,7	68,7	3

Å1	17,0	63,8	1
Å2	17,3	61,8	1
Å3	17,4	61,9	1
Å4	16,3	61,8	1
Å5	16,7	63,2	1
Å6	17,3	64,2	1
Å7	16,9	63,0	1
Å8	20,9	69,2	3
Å9	18,2	68,6	3

B2Å1	16,4	64,7	2
B2Å2	16,8	64,4	1
B3Å2	17,6	63,0	2
B3Å3	21,9	68,2	3
B4Å3	17,9	68,8	2
B4Å4	ej analyserad	ej analyserad	
B5Å4	18,6	68,9	3
B5Å5	19,5	68,6	3
B6Å5	23,1	69,0	3
B6Å6	20,6	69,3	3
B7Å6	23,1	69,6	3
B7Å7	17,3	66,5	3
B8Å7	19,4	66,9	3
B8Å8	18,9	67,4	3
B9Å8	21,0	69,7	3
B9Å9	20,3	68,1	3
B10Å9	19,4	69,3	3

3. MFR

Siffrorna inom parentes anger kolumnens maximala standardavvikelse.

namn	2,16 kg (±0,1)	5 kg (±0,25)	10 kg (±0,5)
B1	2,4	9,0	31,4
B2	2,5	9,3	32,0
B3	2,4	9,3	32,3
B4	2,5	9,6	32,7
B5	2,5	9,5	33,1
B6	2,5	9,5	33,9
B7	2,6	9,7	33,6
B8	2,5	9,8	33,5
B9	2,6	9,8	33,9
B10	2,6	10,0	34,6

Å1	2,4	9,1	31,4
Å2	2,4	9,0	31,5
Å3	2,4	9,1	31,6
Å4	2,4	9,2	31,3
Å5	2,4	9,2	31,6
Å6	2,4	9,2	31,1
Å7	2,4	9,2	31,0
Å8	2,4	9,0	31,6
Å9	2,4	9,0	31,8

B2Å1	2,4	9,1	31,9
B2Å2	2,4	9,3	31,6
B3Å2	2,5	9,4	31,9
B3Å3	2,4	9,3	32,6
B4Å3	2,5	9,4	32,8
B4Å4	2,5	9,5	32,9
B5Å4	2,4	9,4	33,1
B5Å5	2,5	9,6	32,8
B6Å5	2,5	9,6	33,2
B6Å6	2,5	9,6	33,3
B7Å6	2,5	9,4	33,6
B7Å7	2,5	10,0	35,2
B8Å7	2,6	9,9	34,5
B8Å8	2,5	9,8	34,5
B9Å8	2,5	9,8	34,0
B9Å9	2,5	9,8	34,3
B10Å9	2,6	9,8	34,8

4. DSC

Kristallinitet

Värdena före och efter strecket kommer från den första respektive den andra uppvärmningen av provet. De senare är troligen mer tillförlitliga.

namn	ΔH	Topptemperatur (°C)
B1	109/111	114/114
B4	105/109	115/114
B7	106/107	114/114
B10	110/108	114/114
Å3	115/111	114/114
Å6	111/107	115/114
Å9	111/115	116/115
B3Å3	113/111	113/111
B4Å3	110/112	110/112
B6Å6	113/110	115/114
B7Å6	105/110	114/114
B9Å9	115/114	115/114
B10Å9	115/115	115/115

Induktionstemperaturer

Induktionstemperaturer för detta arbetes material, batch S-518653

219,8 °C
(233,5 °C)
217,8 °C
221,6 °C
217,3 °C
221,6 °C

Medelvärde 219,6 ± 2,0 °C

Induktionstemperaturer för batch S-1500482 (en i detta arbete ej använd batch)

210,5 °C
210,4 °C
209,7 °C
211,1 °C
211,0 °C

Medelvärde 210,5 ± 0,6 °C

Induktionstemperatur för B10Å9 217,4 °C

Referenser

[1] *Modern Plastics International, Jan. 1993, pp 51-52.*

[2] Bogren, M. och Linde, M. *SP-rapport 1993:04: Inverkan av upprepad bearbetning med mellanliggande accelererad åldring på en ostabiliserad LDPE.* Borås (1993)

[3] Klason, C., Kubat, J. och Rigdahl, M.*PGI-rapport nr 43: Fysikalisk åldring av plast.* (1983)

[4] Struik, L. C. E. *Physical Ageing in Amorphous Polymers and Other Materials,* Amsterdam. (1978)

[5] Holmström, A. *Privata samtal.* Borås (1993)

[6] Alger, M.S.M. *Polymer Science Dictionary,* Elsevier science Publishers LTD, (1989)

[7] Gächter, R. och Müller, H. *Plastics Additives Handbook, 3rd edition,* Hanser Publishers, München (1990)

[8] Kavafian, G. *Journal of Polymer Science, vol. XXIV, Issue No. 107, pp. 499-500* (1957)

[9] Hawkins, W.L., Matreyek, W. och Winslow, F.H. *Journal of Polymer Science, vol. XLI, pp1-11.* (1958)

[10] Holmström, A. *The Course of Thermooxidative Degradation of LD- and HD-Polyethylene under Accelerated Testing Conditions, Reprint from ACS Symposium Series, No.95: Durability of Macromolecular Materials.* (1979)

[11] Schott, H. and Kaghan, W.S. *Thermal and Shear Degradation in Polyethylene Extrusion.* Modern Plastics, vol. 37, no. 7, pp. 116-197

[12] Jakubovicz, I. *Privata samtal.* Borås (1993)

[13] Grassie, N. (ed). *Developements in Polymer Degradation-3, chapter 3, p.70,* Applied Science Publishers LTD, London. (1981)

[14] Möller, K. *Privata samtal.* Borås (1993)

[15] Kulin, L-I. *Privata samtal.* Göteborg (1993)

[16] Carlsson, L. *Privata samtal.* Borås (1993)