

Magda CZYŻEWSKA¹, Julia HERNET², Klaudiusz MIGAWA³

WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE MATERIAŁÓW NAPEŁNIANYCH

Streszczenie: Rozwój technologiczny powoduje wzrost zapotrzebowania na innowacyjne tworzywa polimerowe. Do produkcji elementów tworzywowych wprowadzane są środki pomocnicze, za pomocą których poprawia się właściwości mechaniczne oraz reologiczne. Otrzymywane w ten sposób materiały zaliczane są do grupy kompozytów. Celem artykułu jest ocena zmian właściwości reologicznych tworzyw napelnianych w stosunku do rodzaju oraz ilości stosowanego środka modyfikującego. Wykonano analizę zmian masowego oraz objętościowego współczynnika szybkości płynięcia dla kompozytu polipropylenu w zależności od temperatury.

Słowa kluczowe: kompozyty polipropylenu, MVR, MFR, napelniacze, reologia, tworzywa polimerowe

1. WSTĘP

Tworzywa polimerowe to jedna z popularniejszych grup materiałów używanych w budownictwie, przemyśle, produkcji żywności czy medycynie. Produkcja polimerów rośnie w skali światowej, zastępując z sukcesem materiały konwencjonalne, takie jak metal, szkło czy papier. Energiczny rozwój produkcji tworzyw polimerowych jest wynikiem, w szczególności, ich konkurencyjnej ceny w odniesieniu do innych materiałów konstrukcyjnych oraz korzystnego ekobilansu. Otrzymywanie i stosowanie materiałów polimerowych jest powiązane ze zmniejszeniem zużycia energii w odniesieniu do materiałów klasycznych – metalu, szkła, papieru. Technologie tworzyw polimerowych zapewniają mniejszą emisję szkodliwych gazów, więc mniej zanieczyszczają powietrza. Ponadto w porównaniu z wyżej wymienionymi materiałami mają mniejszy wpływ na zanieczyszczenie wód [3, 8, 10].

Dziedzina wytwarzania nowych rodzajów tworzyw polimerowych i kompozytów rozwija się bardzo szybko, jednak cały czas trwają badania w obrębie chemii, fizykochemii, a także technologii tych materiałów, które mają na celu wyszukiwanie nowych metod ich otrzymywania, zapewniając jednocześnie poprawienie ich właściwości. Przez coraz większy popyt na polimery wzrasta jednocześnie ilość zużytych wytworów, co skutkuje ogromnym problemem z ich zagospodarowaniem [1, 4, 9].

¹ inż. Magda CZYŻEWSKA, UTP Bydgoszcz, e-mail: magda.czyzewska@hotmail.com

² mgr inż. Julia HERNET, UTP Bydgoszcz, e-mail: julia.hernet@gmail.com

³ dr hab. inż. Klaudiusz MIGAWA, prof. UTP, UTP Bydgoszcz, e-mail: klaudm@utp.edu.pl

Wraz z rozwojem produkcji tworzyw polimerowych wzrasta jednocześnie ilość odpadów, co powoduje ogromny problem ekologiczny nie tylko w Polsce, ale i na świecie. Materiały polimerowe stanowią około 10% masy odpadów komunalnych oraz prawie 30% udziału objętościowego. W najbliższych kilku latach prognozuje się 3% wzrost zapotrzebowania na tworzywa sztuczne w Europie w skali roku, a na świecie aż o 5%. W ostatnim czasie zwiększyło się zatem zainteresowanie problematyką negatywnego oddziaływania środowiska na procesy starzeniowe tworzyw polimerowych [1, 7].

Wszechstronność zastosowań materiałów polimerowych jest głównym czynnikiem powszechności i masowości stosowania ich w różnych dziedzinach życia. Ze względu na różnorodność zastosowań tworzyw polimerowych czyste homo- lub kopolimery mogą mieć problem z zaspokojeniem wymagań konsumentów. Dodawanie różnych środków pomocniczych pomaga dostosować właściwości polimerów do warunków użytkowania. Mieszaninę polimeru i środków pomocniczych nazywamy tworzywem sztucznym [3, 9].

Tworzywa sztuczne z dodatkiem środków pomocniczych cieszą się ogromnym zainteresowaniem nauki i przemysłu. Rozwój techniczny sprawia, że wzrasta popyt na nowe materiały polimerowe. Do produkcji przemysłowej wprowadza się zmodyfikowane polimery o niezmienionej budowie chemicznej. Modyfikację polimerów wykonuje się w celu poprawienia ich właściwości mechanicznych, trybologicznych, termodynamicznych, elektrycznych, reologicznych oraz odporności cieplnej. Jednym ze sposobów ich modyfikacji jest napełnianie, a otrzymane w ten sposób materiały zaliczane są do szerszej klasy kompozytów [5, 6].

2. OBIEKT BADAŃ

Badaniom poddano trzy kompozyty polipropylenu w kolorze naturalnym w postaci granulek [2]:

- Reslen PPC1 V0HF NT 1A0000EX – niepalniony bezhalogenowo do klasy UL93 V0,
- Reslen PPH10 GF30 V0HF NT 1A000 – niepalniony bezhalogenowo do klasy UL94 V0, zawierający 30% włókna szklanego,
- Reslen PPH10 T40 NT 1A0000 – zawierający 40% napełniacza mineralnego.

Każdy z badanych kompozytów zawiera przeciwutleniacze. W tabeli 1 przedstawiono wybrane właściwości badanych materiałów, takie jak: wytrzymałość na rozciąganie, moduł sprężystości, wydłużenie przy zerwaniu, gęstość, a także masowy wskaźnik szybkości płynięcia zbadany w temperaturze 230°C.

Tabela 1. Wybrane właściwości materiałów (opracowanie własne)

Table 1. Selected materials properties (own study)

Właściwości	RESLEN PPH10 T40 NT 1A0000	RESLEN PPH10 GF30 V0HF NT 1A0000EX	RESLEN PPC1 V0HF NT 1A0000EX
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	23	75	20
Wydłużenie przy zerwaniu	35%	2%	–
Moduł sprężystości [MPa]	2500	7500	1400
Temperatura ugięcia pod obciążeniem [°C]	73	130	57
Temperatura mięknięcia wg Vicata [°C]	160	165	147
Gęstość [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1,25	1,34	1,05
Masowy współczynnik szybkości płynięcia (MFR) [g/10 min]	10	6	1
Skurcz wzłużny [%]	1,10-1,25	0,55-0,65	–
Skurcz poprzeczny [%]	1,20-1,40	1,25-1,40	–

3. METODYKA BADAŃ

Badania zostały przeprowadzone za pomocą plastometru firmy Zwick/Roell oraz wagi laboratoryjnej. Plastometr wyposażony jest w tłokowy przetwornik przemieszczania, dzięki czemu stop polimeru wytłaczany jest w określonych odstępach. Informacje o postępach w badaniach wyświetlane są w oprogramowaniu firmy Zwick/Roell, w związku z tym można na bieżąco kontrolować przebieg testów.

W czasie topienia badanego materiału przy jednakowym rozkładzie gęstości można skorzystać z gęstości w stanie stopu do wyznaczenia wartości masowego współczynnika szybkości płynięcia (MFR) na podstawie przekształcenia objętościowego współczynnika szybkości płynięcia (MVR). Aby wyznaczyć MFR, wyznaczono masę poszczególnych odcinków stopu tworzywa polimerowego za pomocą wagi laboratoryjnej i obliczono jego wartość. Badania przeprowadzono za pomocą plastometru dla następujących wartości parametrów:

- obciążenie na poziomie 2,16 kg,
- temperatura początkowa 200°C.

Badania przeprowadzono w czterech różnych temperaturach: 200, 220, 240 i 260°C dla trzech tworzyw polimerowych. Kompozyty polipropylenu użyte do badania były przechowywane w miejscu suchym i zacienionym. Materiał dzielony był na 7 odcinków w odstępach 10-sekundowych.

4. WYNIKI BADAŃ

Każda z próbek została poddana badaniu masowego i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia w czterech różnych temperaturach przy tym samym obciążeniu. Ze względu na bardzo niski masowy wskaźnik szybkości płynięcia w pierwszej próbce, tj. Reslen PPC1 V0HF NT 1A0000EX, w temperaturze 200°C nie udało się go zbadać. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia

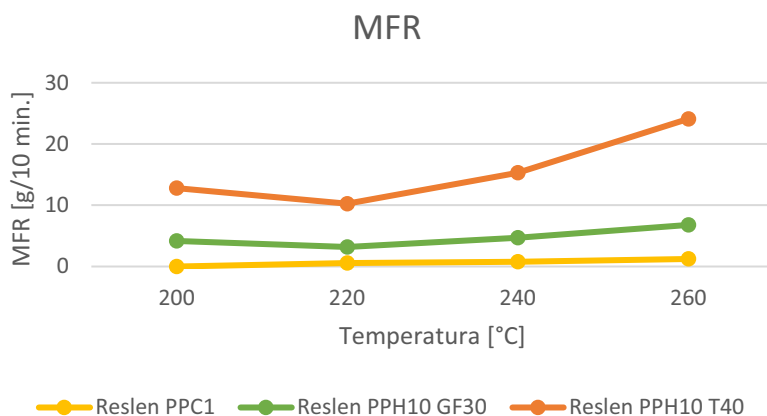
pierwszej próbki zgodnie z kartą charakterystyki tworzywa polimerowego w temperaturze 230°C wynosi 1 cm³/10 min. Badanie wykazało, że w temperaturze 240°C wyniósł 0,79 cm³/10 min, a w temperaturze 260°C – 1,23 cm³/10 min.

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia drugiej próbki, tj. Reslen PPH10 GF30 V0HF NT 1A000, w temperaturze 230°C wynosi 6 g/10 min. Badanie w laboratorium wykazało, że w temperaturze 240°C wyniósł 4,72 g/10 min, a w temperaturze 260°C – 6,79 g/10 min.

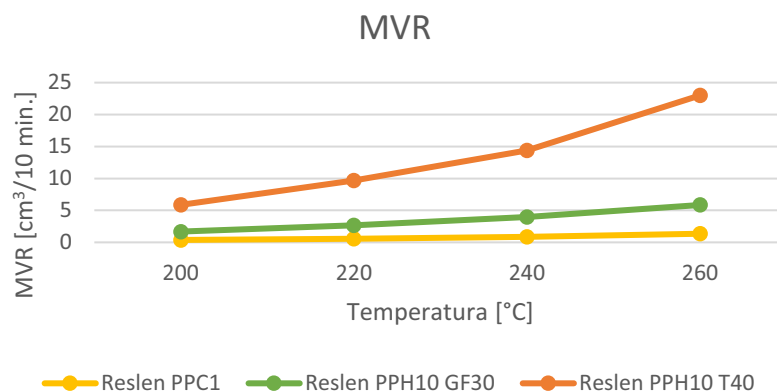
Masowy wskaźnik szybkości płynięcia trzeciej próbki, tj. Reslen PPH10 T40 NT 1A0000, w temperaturze 230°C wynosi 10 g/10 min. Badanie w laboratorium wykazało, że w temperaturze 200°C wyniósł 12,81 g/10 min, w temperaturze 220°C – 10,26 g/10 min, w temperaturze 240°C – 15,31 g/10 min, a w temperaturze 260°C – 24,11 g/10 min.

W przypadku objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia wszystkich badanych tworzyw polimerowych można zauważyć zależność liniową MVR w stosunku do temperatury.

Analizując poniższe wykresy (rys. 1 i 2), zauważa się, że tworzywo Reslen PPC1 V0HF NT 1A0000EX charakteryzuje się najniższym masowym i objętościowym wskaźnikiem szybkości płynięcia, natomiast najwyższym – Reslen PPH10 T40 NT 1A0000. Połączenie tworzywa polimerowego z włóknem szklanym powoduje wzrost obu wskaźników, jednak napelnacz w formie talku generuje najwyższe wskaźniki spośród badanych. Dodatek 30% włókna szklanego skutkuje nawet czterokrotnym wzrostem objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia przy temperaturze 260°C i ponad pięciokrotnym dla masowego wskaźnika szybkości płynięcia. Z kolei 40% talku w tworzywie sprawia, że wskaźniki te gwałtownie rosną, osiągając masowy wskaźnik szybkości płynięcia o wartości 24,11 g/10 min.



Rys. 1. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia wszystkich tworzyw (opracowanie własne)
Fig. 1. Melt mass-Flow Rate of all materials (own study)



Rys. 2. Objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia wszystkich tworzyw (opracowanie własne)
Fig. 2. Melt Volume-flow Rate of all materials (own study)

Analiza masowego wskaźnika szybkości płynięcia pierwszego tworzywa, Reslen PPC1 V0HF NT 1A0000EX, wskazuje, że następuje liniowy wzrost w przypadku zwiększania temperatury badania. Natomiast pozostałe dwa tworzywa polimerowe wykazują niewielki spadek w temperaturze 220°C.

Dodatkowo porównując wartości zawarte w kartach charakterystyki tworzyw polimerowych, dotyczące masowego wskaźnika szybkości płynięcia w temperaturze 230°C, z wartościami otrzymanymi na podstawie przeprowadzonych badań, można zauważyć, że w przypadku badania dwóch pierwszych tworzyw otrzymane wyniki charakteryzują się niższymi wartościami, z kolei tworzywo Reslen PPH10 T40 NT 1A0000 wykazuje wyższe wartości rozpatrywanych wskaźników.

5. PODSUMOWANIE

Wartości masowego i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia decydują o przetwarzalności tworzywa. W przypadku przetwarzania tworzyw polimerowych metodą wytłaczania stosuje się materiały o niższej wartości tych wskaźników, przy wtryskiwaniu tworzyw wskaźniki te powinny mieć natomiast wyższą wartość.

Przeprowadzenie badań miało na celu ocenę zmiany właściwości reologicznych tworzyw polimerowych w odniesieniu do rodzaju środka modyfikującego. Badania przeprowadzone w laboratorium polegały na wyznaczeniu wartości objętościowego oraz masowego wskaźnika szybkości płynięcia za pomocą maszyny Zwick/Roell oraz wagi laboratoryjnej. Dwie z badanych próbek zostały uniepalnione bezhalogenowo do klasy UL94 V0, dodatkowo jedna z nich została wzmocniona włóknem szklanym w udziale 30%, w trzeciej próbce zastosowano do jej modyfikacji dodatek w ilości 40% talku.

Analizując wyniki badań, można stwierdzić, że zastosowanie dodatków powoduje zwiększenie wartości obu badanych wskaźników szybkości płynięcia w odniesieniu do próbki bez tych dodatków (powodując nawet pięciokrotny wzrost ich wartości). Wszystkie trzy próbki najwyższe wartości badanych wskaźników osiągają w temperaturze 260°C, z kolei najniższe wartości objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia w temperaturze 200°C, a masowego wskaźnika szybkości płynięcia w temperaturze 200°C dla tworzywa Reslen PPC1 V0HF NT 1A0000EX i 220°C dla dwóch pozostałych materiałów. Największe wartości rozpatrywanych wskaźników, niezależnie od temperatury badania, wykazuje tworzywo wzbogacone o 40% talku.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że stosując napelniacze można poprawić właściwości reologiczne tworzyw polimerowych. Wśród badanych próbek najlepszym materiałem okazał się polimer z dodatkiem talku. Próbka ta zawierała aż 40% środka napelniającego, co spowodowało kilkukrotny wzrost objętościowego, jak i masowego wskaźnika płynięcia w odniesieniu do próbki bez tego dodatku.

LITERATURA

- [1] GRUIN I.: Materiały polimerowe. Wydawnictwa Naukowe PWN Warszawa, 2003.
- [2] Karta charakterystyki produktów, PoliMarky, 2018.
- [3] KONTOPOULOU M.: Applied polymer rheology polymeric fluids with industrial applicationse. A John Wiley & Sons, INC. Publication, 2012.
- [4] KWIECIEN A.: Wpływ miary odkształcenia rozciąganego polimeru na parametry modelu reologicznego. Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, Budownictwo i Inżynieria Środowiska 58(3/4), 2011, 381–388.
- [5] OZIMINA D., MADEJ M.: Tworzywa sztuczne i materiały kompozytowe. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej Kielce, 2014.
- [6] PACANA A., RADWAŃSKI R., WOŹNY A., ŚMIECHOWSKI M.: Koncepcja oceny jakości modyfikowanych tworzyw sztucznych o kontrolowanej reologii. Przemysł Chemiczny 96(2), 2017, 415–417.
- [7] RABEK J.F.: Współczesna wiedza o polimerach. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa, 2008.
- [8] STABIK J.: Wybrane problem reologii uplastycznionych polimerów napelnionych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice, 2004.
- [9] WILCZYŃSKI K.: Wyznaczanie krzywych lepkości na podstawie ograniczonej liczby pomiarów reometrycznych. Polimery 62(6), 2017.
- [10] ŻUCHOWSKA D.: Polimery Konstrukcyjne. Wprowadzenie do technologii i stosowania. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa, 1995.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF FILLED MATERIALS

Summary: Technological development means that the demand for innovative polymeric materials is growing. For the production of plastic elements, auxiliary measures are introduced, by means of which mechanical properties are improved, such as and rheological. The materials obtained in this way are included in the group of composites. The aim of this work is to evaluate changes in rheological properties of plastics in relation to the type and amount of the modifying agent used. The above-mentioned goal will be realized by means of analysis of mass changes and volumetric melt flow rate for a polypropylene composite depending on the temperature.

Key words: polypropylene composites, MVR, MFR, fillers, rheology, polymeric materials