

Adam Gnatowski

Politechnika Częstochowska, Instytut Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją, al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa, Poland
e-mail: gnatowski@kpts.pcz.czest.pl

Otrzymano (Received) 10.02.2007

WPŁYW PRZETWÓRSTWA NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE POLIAMIDU MODYFIKOWANEGO POLIWINYLOPIROLIDONEM

Przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych poliamidu modyfikowanego poliwinylpirolidonem. Przeprowadzono badania wpływu przetwórstwa metodą wtryskiwania na właściwości uzyskanego materiału polimerowego. Jako napełniacza użyto poliwinylpirolidonu w postaci proszku. Określono wpływ przetwórstwa na takie właściwości badanego materiału polimerowego, jak: właściwości dynamiczne metodą DMTA, moduł Younga, uderność. Wybór PWP uzasadniony jest jego budową chemiczną i polarnością makrocząsteczek. Makrocząsteczki PWP zawierają grupy wodorooakceptorowe, następuje więc powstawanie wiązań wodorowych przy jego mieszaniu z PA. Na skutek tego przewidywana jest łatwa mieszalność PA z PWP w stanie lepkoplastycznym. Zastosowanie modyfikatora do PA w ilości 2% przy zmianie temperatury wtryskiwania podczas przetwórstwa nie spowodowało istotnych zmian zarówno wartości modułu zachowawczego, jak i współczynnika stratności mechanicznej. Odnotowano niższe wartości uderności w stosunku do PA niezależnie od parametrów przetwórstwa. Natomiast stwierdzono istotne zmiany wartości modułu Younga. Największe wartości współczynnika stratności mechanicznej odnotowano dla PA z dodatkiem 5% PWP.

Słowa kluczowe: modyfikacja, właściwości mechaniczne, poliamid, poliwinylpirolidon, warunki wtryskiwania

THE INFLUENCE OF PROCESSING ON MECHANICAL PROPERTIES OF POLYAMIDE MODIFIED POLYVINYLPIRROLIDONE

The results of investigations of properties PA with addition of polymer about ability of creating of physical bonds from polymer matrix were presented. The functionalactive material was prepared about ability across physical modification polyamide mixed from bipolar polyvinylpyrrolidone in batch - free state, which be characterizes high ability complex. The properties of the polymer material depend significantly on the processing parameters. That kind of influence manifests especially in the change of the mechanical properties. During plasticizing mixing among PA6 and PVP form hydrogen bonds. It is possible to foresee, that under the influences large tangent stresses and intermolecular interaction colloidal solution PVP in PA forms about sure homogeneity, after cooling which does not the inversion of winding phases. Large intermolecular influence among PVP and PA6 are unquestionable with regard on their chemical building. The investigations for the influence of the PVP on the properties of prepared composites and conditions of the moulding injection have been conducted. It the influence of content of components and conditions of the moulding injection was established was, in this and PVP on mechanical properties produced composites. Received however results show thereon that PA/PVP composites create more stable material. Homogeneous material was got about raised elasticity and mechanical durability.

Keywords: modification, mechanical properties, polyamide, polyvinylpyrrolidone, conditions of the injection moulding

WSTĘP

Obecnie intensywnie rozwija się modyfikacja polimerów, mająca na celu wytworzenie materiałów o unikalnych właściwościach, osiągnięcie których zwykłymi metodami syntezy jest niemożliwe lub jest zbyt trudnym zadaniem.

Materiały polimerowe otrzymuje się w wyniku połączenia polimerów ze związkami pomocniczymi, takimi jak: napełniacze, pigmenty, barwniki, plastyfikatory, stabilizatory, środki zmniejszające palność itp. Wprowadzone dodatki modyfikują właściwości polimerów

i często umożliwiają określone zastosowania danego polimeru.

Modyfikacja fizyczna polimerów powoduje tworzenie kompleksów polimerowych, zmianę stopnia zdypergowania i budowy nadcząsteczkowej poszczególnych faz, zmianę budowy i charakteru oddziaływań w strefach międzyfazowych w wyniku dodania modyfikatorów. Modyfikator oddziałuje na mikrostrukturę polimeru i często uczestniczy w reakcjach z innymi składnikami kompozytu, dlatego czasem trudno jest

rozgraniczyć modyfikację fizyczną i chemiczną [1]. Zaletą modyfikacji fizycznej jest szansa szybkiego wdrożenia wyników prac badawczych oraz możliwość prowadzenia jej jako części procesu produkcji wyrobów, co umożliwia dostosowanie - w pewnym zakresie - ich właściwości do wymagań odbiorców. Uzyskanie kompozytów o dużej jednorodności i niezbędnych właściwościach zależy od warunków mieszania i właściwości fizykochemicznych, termodynamicznych i reologicznych polimerów wyjściowych [2-4].

Ideą dla wytwarzania polimerów modyfikowanych jest chęć wyeliminowania lub zmniejszenia wad, jakie cechują polimery. Dalszym dążeniem jest połączenie określonych ważnych właściwości polimeru i modyfikatora ze zmniejszeniem z kolei ich wad indywidualnych [5, 6].

Wprowadzanie zarówno nowych polimerów, jak i ich kompozytów wymusza dokładne i wnikliwe przebadanie właściwości mechanicznych oraz określenie parametrów przetwórstwa, mających decydujący wpływ na właściwości wyrobów uzyskanych z badanych materiałów polimerowych.

MATERIAŁY, APARATURA I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto takich materiałów, jak:

- poliwinylpirolidon (PWP) o małej masie cząsteczkowej (12 ± 2 tys.) - bezbarwny, amorficzny, higroskopijny polimer, dobrze rozpuszczalny w wodzie, alkoholach, węglowodorach aromatycznych i fluorowcopochodnych. PWP nie rozpuszcza się w eterach oraz węglowodorach alifatycznych i alicyklicznych. Cechuje się wysoką zdolnością kompleksotwórczą, na skutek czego znalazł wykorzystanie w medycynie jak środek o wysokiej zdolności sorpcyjnej i w przemyśle włókienniczym do stabilizowania środków barwiących.

Poliwinylpirolidon mięknie w temperaturze $413 \div 433$ K ($140 \div 160^\circ\text{C}$), przy czym staje się nierozpuszczalny; rozkłada się w temperaturze 503 K (203°C). Wodne roztwory tego polimeru są słabo kwaśne (pH 5) i charakteryzują się trwałością w środowisku obojętnym i słabo kwaśnym nawet podczas ogrzewania do temperatury 373 K (100°C). Poliwinylpirolidon tworzy kompleksy z wieloma związkami nieorganicznymi i organicznymi, a w szczególności z barwnikami, witaminami, lekarstwami i substancjami trującymi. Miesza się także z licznymi żywicami, polimerami i plastyfikatorami [7].

Specyficzną właściwością tego polimeru jest zdolność do oddziaływania z substancjami o różnym charakterze chemicznym, co przejawia się między innymi w rozpuszczalności PWP w takich rozpuszczalnikach, jak: woda, alkohole, kwasy alifatyczne, częściowo chlorowane alkany, nitroalkany, aminy, laktamy, laktony, estry alifatyczne, ketony, etery cykliczne, węglowodory aromatyczne (benzen, toluen) [7].

- poliamid 6 (PA6) o nazwie handlowej Tarnamid T-27 produkcji Tarnowskich Zakładów Azotowych, stosowany do wytwarzania metodą wtryskiwania wyrobów o wysokich wymaganiach wytrzymałościowych, w tym cienkościennych, do wytwarzania żyłek, włókien i granulatów modyfikowanych. Jego wadą jest dość duża absorpcja wody z otoczenia.

Do badań użyto PA6 oraz PA6 modyfikowanego PWP w ilości 2 i 5% wagowo.

Sporządzenie materiałów do badań rozpoczęto od odważenia składników na wagach numerycznych Sortorius AG GO TTINGEN i CAS MODEL: SW-1. Następnie składniki wymieszano ze sobą. Proces suszenia przeprowadzono w suszarce ZELMET z komorą cieplną kc-100/200 w temperaturze 80°C przez 12 h. Proces mieszania przeprowadzono w układzie uplastyczniającym wtryskarki ślimakowej firmy KRAUSS MAFFEI KM 65-1600C1 (ślimak $D = 30$ mm i $L = 27D$, dysza o $d = 4$ mm i $l = 2d$) przy następujących parametrach: temperatura dyszy - 230°C , temperatura I strefy ślimaka - 170°C , temperatura II strefy ślimaka - 210°C , temperatura III strefy ślimaka - 230°C , temperatura IV strefy ślimaka - 230°C , szybkość obrotów ślimaka - 210 obr/min.

Stałe warunki wtryskiwania próbek do badań były następujące:

- maksymalnie dozwolone ciśnienie masy w przedniej komorze ślimaka podczas wtryskiwania 80 MPa
- czas docisku 5 s
- ciśnienie docisku 40 MPa

Zmienne warunki wtryskiwania próbek były następujące:

- czas chłodzenia 15 s, 20 s
- temperatura formy 40°C , 60°C , 80°C
- temperatura wtrysku 230°C , 245°C

Badania właściwości mechanicznych metodą DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) są jednym ze sposobów oceny przemian zachodzących w tworzywach polimerowych w szerokim zakresie temperatury i częstotliwości zmian obciążeń (czasu obciążeń). W wyniku badania metodą DMTA próbkę poddaje się drganiom wymuszającym o częstotliwości od 1 do 1000 Hz i otrzymuje się przebieg temperaturowy zmian modułów zespolonych rzeczywistych i urojonych oraz tangensa kąta strat mechanicznych (współczynnik stratności mechanicznej). Znajomość przebiegu tych zmian pozwala na ustalenie związku między budową molekularną i właściwościami mechanicznymi tworzyw polimerowych [8-10].

Badania wykonano z wykorzystaniem urządzenia DMA 242 firmy NETZSCH z uchwytem do trójpunktowego zginania swobodnego próbki w postaci belki.

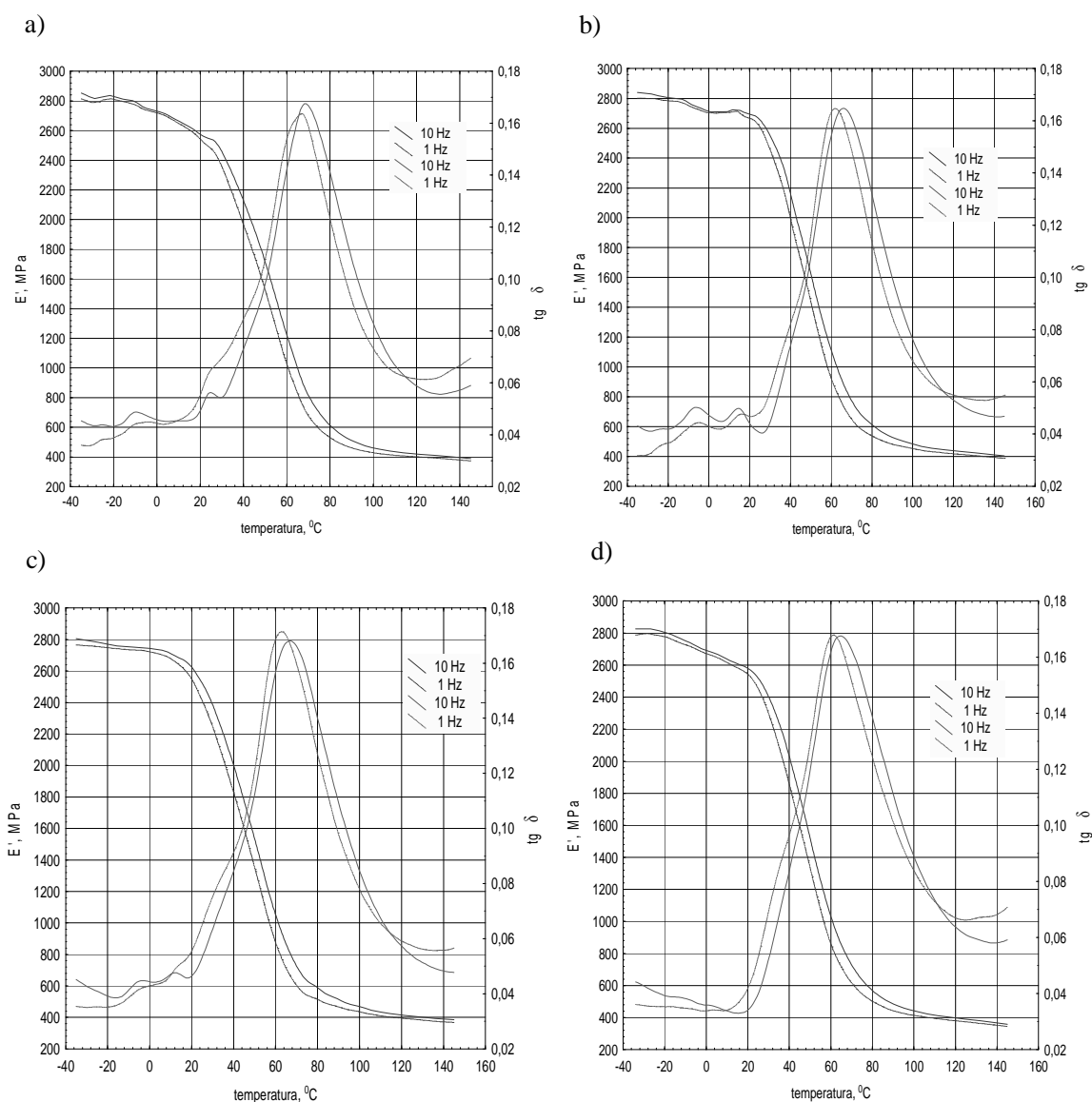
Próbkę otrzymaną metodą wtryskiwania o grubości 4 mm przycięto na wymiar 10×55 mm i umieszczono na dwóch metalowych podporach. Podpory rozstawiono tak, aby próbka opierała się na nich ok. 5 mm od swoich końców. Próbki badane były w zakresie temperatur

od -40 do 140°C oraz przy częstotliwości drgań 1 i 10 Hz. Na podstawie wartości siły i odkształcenia (odczytanych za pomocą czujników pomiarowych), z uwzględnieniem wymiarów próbki, obliczono wartość modułu zachowawczego E' i modułu stratności E'' oraz współczynnika stratności mechanicznej tangensa δ . Następnie otrzymane wyniki przedstawiane zostały w postaci wykresów zmian wspomnianych wielkości w funkcji temperatury. Badanie modułu Younga zostało przeprowadzone podczas próby rozciągania zgodnie z obowiązującymi normami na urządzeniu RT-601U firmy KIMURA MASHINERY MANUFACTURING.

Badanie udarności przeprowadzono na młocie wahadłowym Charpy - TYP 2083KM - 0.4 (CCCP) zgodnie z obowiązującymi normami.

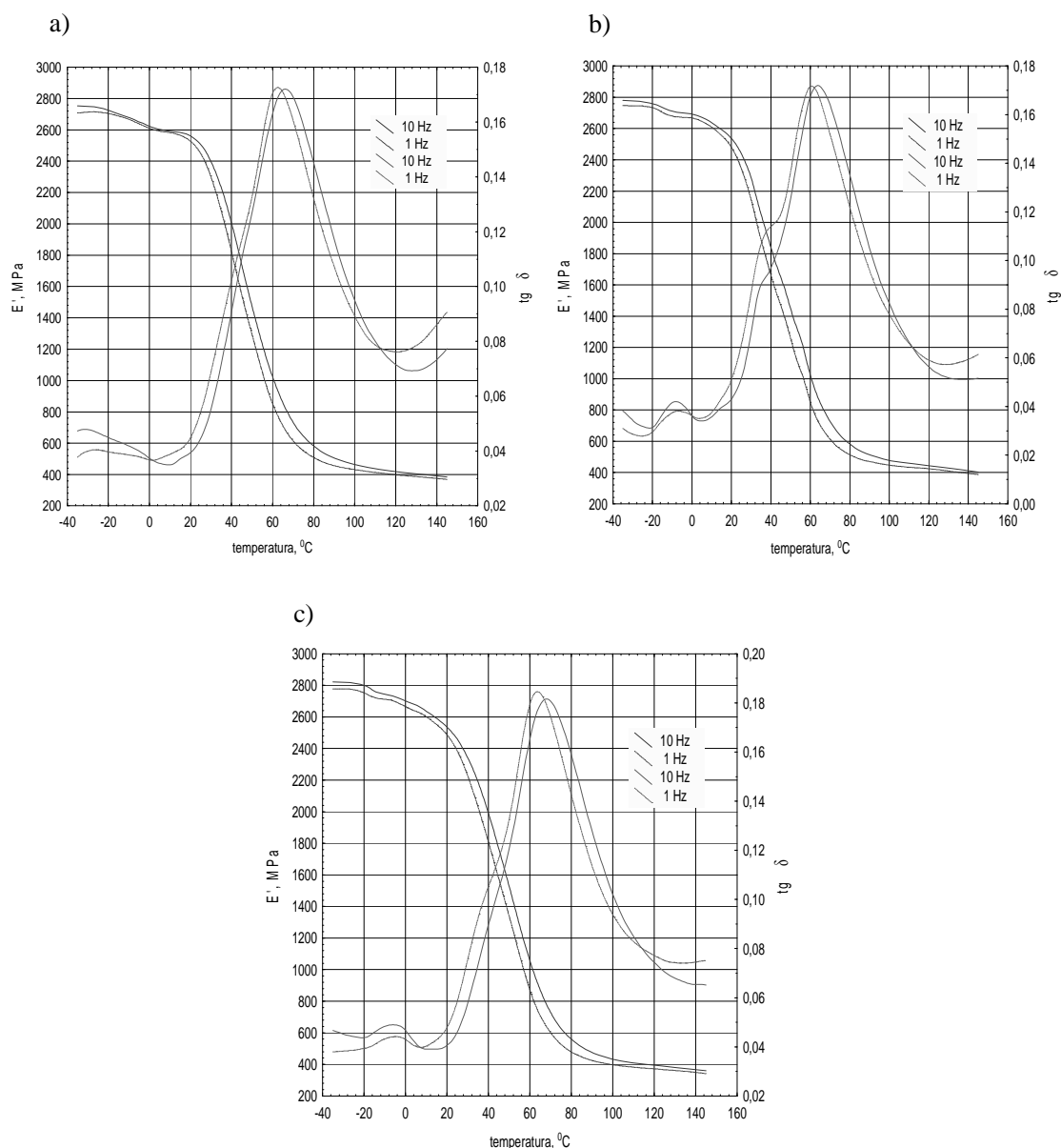
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań materiału polimerowego wytworzonego z dwóch polimerów o dużej biegunowości, dlatego występują oddziaływania międzycząsteczkowe w tym materiale. Z przeprowadzonych badań DMTA wynika, że dodatek PWP do poliamidu nie zwiększa znacząco wartości modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności mechanicznej. Z analizy odnotowanych wartości modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności mechanicznej w zakresie odkształceń sprężystych wynika, że dla mieszaniny PA z PWP występują różnice w porównaniu z poliamidem. Świadczy to o zwiększeniu ilości fizycznych wiązań międzycząsteczkowych w mieszaninie PA z PWP.



Rys. 1. Kształtowanie się wartości modułu zachowawczego i współczynnika stratności mechanicznej dla PA: a) temp. wtryskiwania 230°C , temp. formy 80°C , b) temp. wtryskiwania 245°C , temp. formy 80°C ; PA + 2% PWP, c) temp. wtryskiwania 230°C , temp. formy 80°C , d) temp. wtryskiwania 245°C , temp. formy 80°C

Fig. 1. Course of changes for conservative modulus value and mechanical loss coefficient for PA: a) injection moulding temp. 230°C , mould temp. 80°C , b) injection moulding temp. 245°C , mould temp. 80°C ; PA + 2% PVP, c) injection moulding temp. 230°C , mould temp. 80°C , d) injection moulding temp. 245°C , mould temp. 80°C



Rys. 2. Kształtowanie się wartości modułu zachowawczego i współczynnika stratności mechanicznej dla PA + 2% PWP: a) temp. wtryskiwania 230°C, temp. formy 40°C, b) temp. wtryskiwania 245°C, temp. formy 40°C; PA + 5% PWP, c) temp. wtryskiwania 245°C, temp. formy 60°C

Fig. 2. Course of changes for conservative modulus value and mechanical loss coefficient for PA + 2% PVP: a) injection moulding temp. 230°C, mould temp. 40°C, b) injection moulding temp. 245°C, mould temp. 40°C; PA + 5% PVP, c) injection moulding temp. 245°C, mould temp. 60°C

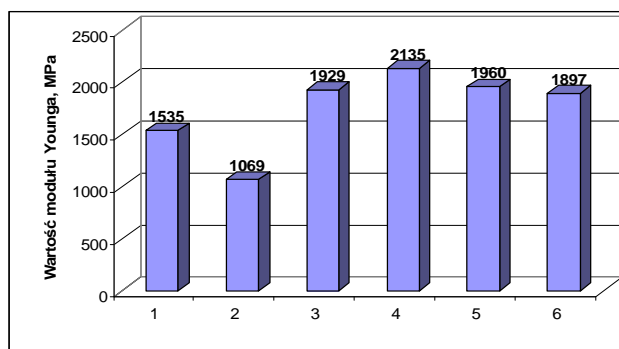
Wpływ na wartości modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności mechanicznej zaobserwowano przy zmianie parametrów przetwórstwa (rys. rys 1 i 2). Na skutek konformacji makrocząsteczek PWP o rozmieszczeniu pierścieni piperidonowych na zewnątrz tworzyć się mogą z łatwością wiązania wodorowe z makrocząsteczkami PA. Prawdopodobnie powstaje gęsta siatka fluktuacyjna, ale o zwiększonych odległościach łańcuchów PA. W wyniku tego moduły zachowawcze E' mieszaniny PA/PWP i PA są mało zróżnicowane.

Badane materiały polimerowe charakteryzują się dobrymi właściwościami tłumienia drgań ($\text{tg} \delta > 0,1$). Największą wartość $\text{tg} \delta$ odnotowano dla PA z dodatkiem

5% PWP. W przypadku zastosowania poliwinylpiperolidonu jako modyfikatora PA w ilości 2% przy zmianie temperatury wtryskiwania nie uzyskano istotnych zmian zarówno wartości modułu zachowawczego, jak i współczynnika stratności mechanicznej.

Na podstawie przedstawionych na rysunku 3 wyników badań modułu Younga można stwierdzić, iż modyfikacja poliamidu poliwinylpiperolidonem znacznie wpływa na właściwości mechaniczne mieszaniny. Najbardziej korzystne wartości uzyskano dla mieszaniny PA + 2% PWP wtryskiwanej w 245°C i przy temperaturze formy 40°C.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań udarności uzyskanych materiałów polimerowych.



Rys. 3. Wyniki badań modułu Younga

Fig. 3. The results of Young modulus

- 1 - PA (temp. wtryskiwania 245°C, temp. formy 40°C),
 2 - PA (temp. wtryskiwania 245°C, temp. formy 80°C),
 3 - PA + 2% PWP (temp. wtryskiwania 230°C, temp. formy 40°C),
 4 - PA + 2% PWP (temp. wtryskiwania 245°C, temp. formy 40°C),
 5 - PA + 2% PWP (temp. wtryskiwania 245°C, temp. formy 80°C),
 6 - PA + 5% PWP (temp. wtryskiwania 245°C, temp. formy 60°C)

TABELA 1. Wyniki badań udarności

TABLE 1. The results of impact resistance tests

Materiał polimerowy	Temperatura wtrysku °C	Temperatura formy °C	Czas chłodzenia, s	a_{sr} kJ/m ²
PA	230	40	15	16,4
PA	230	80	15	14,8
PA	245	60	20	15,6
PA	245	40	20	16,0
PA	245	80	20	15,0
PA + 2% PWP	230	40	15	14,3
PA + 2% PWP	230	80	15	14,4
PA + 2% PWP	245	40	20	14,2
PA + 2% PWP	245	80	20	14,4
PA + 5% PWP	245	60	20	14,7

W przypadku poliamidu 6 największą wartość udarności uzyskano przy parametrach przetwórstwa: temperatura wtrysku 230°C, temperatura formy 40°C, czas chłodzenia 15 s. W przypadku poliamidu modyfikowanego poliwinylpirolidonem w ilości 2% odnotowano niższe wartości udarności w stosunku do PA niezależnie od parametrów przetwórstwa.

WNIOSKI

Właściwości uzyskanego materiału polimerowego zależą w znacznym stopniu od ilości modyfikatora oraz warunków przetwórstwa. Makrocząsteczki zastosowanego modyfikatora (PWP) zawierają grupy wodorooakceptorowe, następuje więc powstawanie wiązań wodorowych przy jego mieszaniu z PA. Na skutek tego przewidywana jest łatwa mieszalność PA z PWP i zmiana właściwości mechanicznych materiału polimerowego.

Wzrost zawartości modyfikatora nie wpłynął znacząco na zmianę charakteru zależności modułu zachowawczego E' i tangensa kąta stratności mechanicznej $\tan\delta$ w funkcji temperatury. Natomiast odnotowano wpływ zawartości modyfikatora na właściwości mechaniczne poliamidu przy zmianach parametrów przetwórstwa.

LITERATURA

- [1] Jurkowski B., Jurkowska B., Sporządzanie kompozycji polimerowych, WNT, Warszawa 1995.
- [2] Koning C., Duin M.V., Paagnouille Ch., Jerome R., Strategies for compatibilization of polymer blends, Prog. Polym. Sci. 1998, 23, 707-757.
- [3] Pielichowski J., Puszyński A., Technologia tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa 1994.
- [4] Tugow I.I., Kostryrkina G.A., Chimija i fizika polimierow, Chimija, Moskwa 1989.
- [5] Manning S.C., Moore R.B., Reactive compatibilization of polypropylene and polyamide - 6,6 with carboxylated and maleated polypropylene, Polymer Engineering and Science 1999, 39, 10, 1921-1926.
- [6] Ohlsson B., Hassander H., Törnell B., Effect of the mixing procedure on the morphology and properties of compatibilized polypropylene/polyamide blends, Polymer Engineering and Science 1998, 39, 20, 4715-4721.
- [7] Sidielkowskaja F.P., Chimija N-winilpirolidona i jego polimierow, Nauka, Moskwa 1970.
- [8] Wetton, R.E., De Blok R., Corish P.J., Badania mieszanin polimerów i oddziaływań między składnikami tych mieszanin metodą analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA), Polimery 1990, 163-166.
- [9] Ferry J.D., Lepkosprężystość polimerów, WNT, Warszawa 1965.
- [10] Zawadzki J., Problemy wyteżenia i znużenia polimerów jako tworzyw konstrukcyjnych, PWN, Warszawa 1978.