

Adam Gnatowski

*Politechnika Częstochowska, Instytut Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją, al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa, Poland
Corresponding author. E-mail: gnatowski@kpts.pcz.czyst.pl*

Otrzymano (Received) 03.02.2008

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH I STRUKTURY KOMPOZYTÓW POLIETYLENU Z WŁÓKNEM TEKSTUROWYM

Przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych i struktury kompozytów polietylenu z włóknem tekturowym. Jako napelnicza użyto włókna tekturowego. Określono takie właściwości badanego materiału polimerowego, jak: właściwości dynamiczne metodą DMTA, twardość, udarność. Przeprowadzono badania krystaliczności metodą DSC oraz struktury na mikroskopie optycznym w świetle przechodzącym. Wybór włókna tekturowego jako napelnicza uzasadniony jest możliwością uzyskania zmiany określonych właściwości mechanicznych PE-HD dla specyficznych zastosowań, recyklingu tektury oraz obniżenia kosztów wytworzenia nowego materiału polimerowego. Zastosowanie napelnicza w postaci włókna tekturowego do PE-HD w ilości 2% powoduje istotne zmiany wartości modułu zachowawczego i tangensa strat mechanicznych w funkcji zmiany temperatury oraz częstotliwości drgań. Charakter zmian modułu zachowawczego i tangensa strat mechanicznych zależy od zawartości napelnicza w kompozycie. Większa zawartość włókna tekturowego w kompozycie powoduje uzyskanie zbliżonych wartości modułu zachowawczego i tangensa strat mechanicznych do polietylenu wysokiej gęstości. W przeprowadzonych badaniach odnotowano niższe wartości udarności dla kompozytów w stosunku do PE-HD. Natomiast stwierdzono wzrost przy większej zawartości włókna tekturowego wartości twardości kompozytów.

Słowa kluczowe: kompozyty, właściwości mechaniczne, włókno tekturowe, struktura

THE RESEARCH OF MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF THE POLYETHYLENE COMPOSITES WITH CARDBOARD FIBRE

The main purpose of polymeric composites manufacturing is wish to eliminate or reduce drawbacks which polymers are characterised with and also to strive for reduction of the price of expensive polymers with particular, very precious properties by mixing them with cheaper fillers but without significant deterioration of their properties. In this work the results of investigations of mechanical properties PE-HD with addition of cardboard fibre were presented. The properties of the polymer composites depend significantly on the type of the components and also on the mixing method including the order of the components adding. That kind of influence manifests especially in the change of the mechanical properties. The investigations for the influence of the fillers on the properties of prepared composites have been conducted. Mechanical received characterizations as the result of research at the static load measured in the room temperature are inadequate to forecasting of the compartment of the material in given conditions of the use and longs. Fully to characterize properties of investigated composites and to rate material will keep in provided for conditions of the usage, was qualified temperature dependences of the value of dynamic Young modulus and the tangent of mechanical losses and was qualified the influence of the change of the frequency. Investigations of crystallization degree by means of DSC method as well as investigations of the structure using optical microscope have been conducted. In case of mechanical properties, while increasing the amount of cardboard fibre in the composite the impact resistance and hardness increases.

Keywords: composites, mechanical properties, cardboard fibre, structure

WPROWADZENIE

Właściwości użytkowe materiałów polimerowych zależą zarówno od czynników strukturalnych polimeru, jak i warunków ich użytkowania. Do czynników strukturalnych zaliczamy: ciężar cząsteczkowy, budowę chemiczną makrocząsteczek, budowę fizyczną łańcucha, krystaliczność, orientację molekularną oraz obecność składników dodatkowych. Natomiast wśród wa-

runków użytkowych wyróżniamy: temperaturę, czas obciążenia, ciśnienie, rodzaj odkształceń itp. [1-10].

Duże znaczenie ma modyfikacja polimerów, tak aby otrzymać jak najlepsze właściwości polimeru modyfikowanego. Modyfikować można, wprowadzając do tworzywa różnego rodzaju modyfikatory, napelnicze czy stabilizatory. Rozróżnia się trzy metody modyfika-

cji: fizyczną, chemiczną i fizykochemiczną. Najbardziej rozpowszechniona jest modyfikacja fizyczna, do której przeprowadzenia nie potrzeba skomplikowanej aparatury, co ma miejsce w przypadku modyfikacji chemicznej [2, 3]. Modyfikacja fizyczna polimerów powoduje tworzenie kompleksów polimerowych, zmianę stopnia zdyspersjowania 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 [2, 4, 5]. 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 [1, 2-6].

Kompozyt będący przedmiotem niniejszych badań jest wytworzony z użyciem polietylenu (PE-HD) oraz włókna tekturowego. Połączenie korzystnych cech wykorzystanych materiałów prowadzi do wytworzenia nowego materiału polimerowego o charakterze kompozytu o korzystnych właściwościach mechanicznych i użytkowych.

MATERIAŁY, APARATURA I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto następujących materiałów:

- polietylenu PE-HD o nazwie handlowej „Liten” produkcji „CHEMO PETROL, a.s.”,
- włókna tekturowego z opakowań otrzymanego poprzez rozdrobnienie mechaniczne.

W celu uzyskania kompozytu polimer wymieszano mechanicznie z włóknem tekturowym. Proces suszenia przeprowadzono w suszarce ZELMET z komorą cieplną kc-100/200 w temperaturze 80°C przez 12 h. Następnie uplastyczniono i wytłoczono w układzie uplastyczniającym wtryskarki KRAUSS MAFFEI KM65 – 160C przy następujących parametrach:

- prędkość obrotowa ślimaka 250 mm/s,
- temperatura poszczególnych stref cylindra wynosiła: $t_1 = 180^\circ\text{C}$, $t_2 = 190^\circ\text{C}$, $t_3 = 200^\circ\text{C}$, $t_4 = 210^\circ\text{C}$ oraz temperatura dyszy $t_5 = 220^\circ\text{C}$.

W podany sposób sporządzono kompozyty o następującym składzie:

- PE-HD + 2% wag. włókna tektury,
- PE-HD + 4% wag. włókna tektury,
- PE-HD + 6% wag. włókna tektury.

Próbki do badań z PE-HD i kompozytów wykonano metodą wtryskiwania na wtryskarce KRAUSS MAFFEI KM65 – 160C1

Parametry procesu wtryskiwania, przy których uzyskano optymalne wartości badanych właściwości, były następujące: maksymalna dopuszczalna wartość ciśnienia w układzie uplastyczniającym 60 MPa, czas wtrysku 0,6 s, ciśnienie docisku 30 MPa, czas docisku 28 s, czas chłodzenia 15 s, czas dozowania 6,6 s, siła zamknięcia formy 650 kN, temperatura formy 40°C, temperatura stref cylindra: $t_1 = 160^\circ\text{C}$, $t_2 = 170^\circ\text{C}$, $t_3 = 180^\circ\text{C}$, $t_4 = 195^\circ\text{C}$, temperatura dyszy $t_5 = 205^\circ\text{C}$.

Próbki do badań kompozytów o różnym składzie procentowym zostały wytworzone przy tych samych parametrach wtryskiwania.

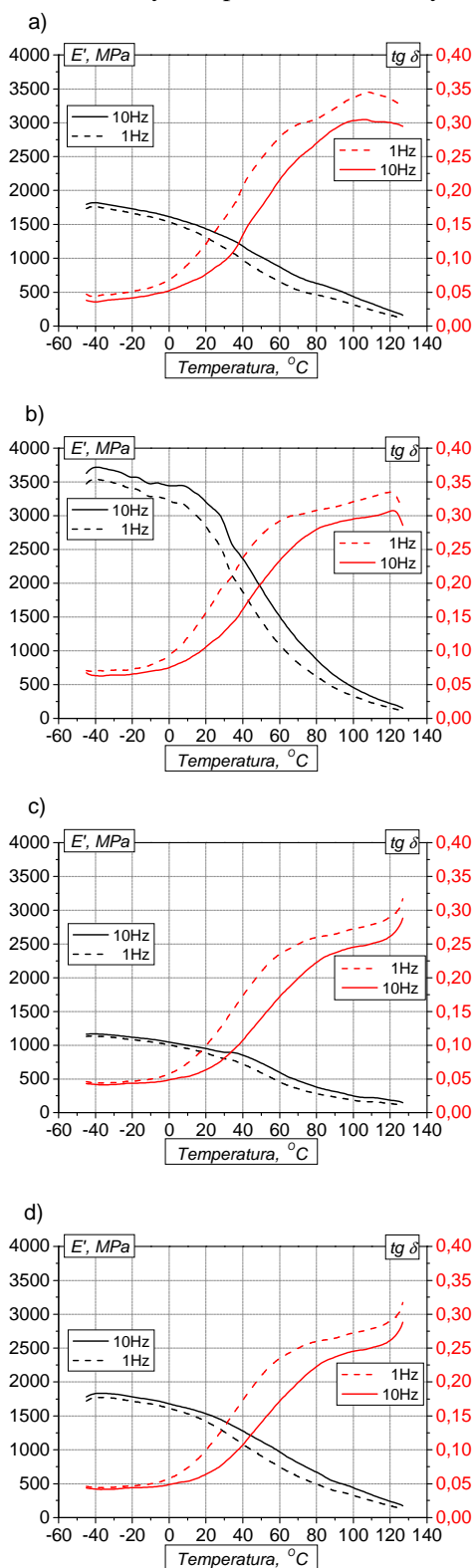
Badania dynamicznych właściwości mechanicznych wykonano z wykorzystaniem urządzenia DMA 242 firmy NETZSCH z uchwytem do trójpunktowego zginania swobodnego próbki w postaci belki. Badania właściwości mechanicznych metodą DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) są jednym ze sposobów oceny przemian zachodzących 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 i tangensa kąta strat mechanicznych (współczynnik stratności mechanicznej). Znajomość przebiegu tych zmian pozwala na ustalenie związku między budową molekularną i właściwościami mechanicznymi tworzyw polimerowych [6-9].

Badania DMTA kompozytów przeprowadzono w zakresie temperatur od -50 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. Badania stopnia krystaliczności przeprowadzono na urządzeniu DSC PC 200 firmy NETZSCH. Strukturę obserwowano na mikroskopie optycznym firmy Nikon ECLIPSE E 200. Badania twardości przeprowadzono na twardościomierzu kulkowym, a udarność na młocie wahadłowym Charpy zgodnie z obowiązującymi normami.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Z przeprowadzonych badań metodą DMTA wynika, że dodatek włókna tekturowego do polietylenu dużej gęstości zwiększa wartości modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności mechanicznej. Analiza odnotowanych wartości modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności mechanicznej wskazuje na różnice dla kompozytu z włóknem tekturowym

i PE-HD w zależności od zawartości włókna. Zmiany wartości odnotowanych zaprezentowano na rysunku 1.



Rys. 1. Kształtowanie się wartości modułu zachowawczego i współczynnika stratności mechanicznej dla: a) PE; b) PE + 2% włókna tekturowego; c) PE + 4% włókna tekturowego; d) PE + 6% włókna tekturowego

Fig. 1. Course of changes for conservative modulus value and mechanical loss coefficient for: a) PE; b) PE + 2% cardboard fibre; c) PE + 4% cardboard fibre; d) PE + 6% cardboard fibre

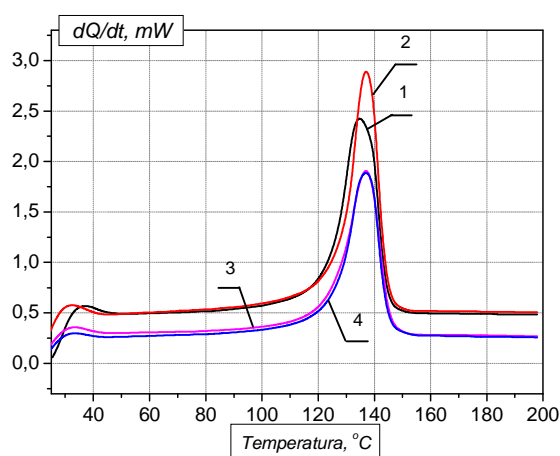
W obszarze temperatur niższych od temperatury zeszklenia do -20°C polietylen w stanie szklistym jest twardy i kruchy. W obszarze szklistym termiczna energia jest niewystarczająca, aby pokonać potencjalną barierę dla przemieszczenia i rotacyjnych ruchów segmentów cząsteczki. Układ znajduje się w stanie nierównowagi termodynamicznej. Wraz z podwyższeniem temperatury następuje dosyć gwałtowne obniżenie wartości modułu dla PE, a krzywa tangensa strat przechodzi przez swoje maksimum. Materiał znajduje się w obszarze przemiany zeszklenia, w której tangens strat osiąga swoje maksimum przy zadanej częstotliwości odkształcenia 1 i 10 Hz. W obszarze przemiany zeszklenia następuje zapoczątkowanie ruchów Browna w łańcuchu molekularnym. Termiczna energia staje się porównywalna z barierą energii potencjalnej dla rotacji łańcucha. W sąsiedztwie temperatury przemiany zeszklenia lepkosprężyste właściwości zmieniają się bardzo szybko zarówno z upływem czasu, jak również ze zmieniającą się temperaturą. Temperatura zeszklenia jest zależna od chemicznych i molekularnych struktur polimeru zależnych również od rodzaju i ilości zastosowanego napełniacza w kompozycie. W miarę wzrostu temperatury polietylen przechodzi w stan wysokoplastyczny, a w temperaturze 110°C przechodzi w stan lepkoplastyczny. Najwyższe wartości modułu zachowawczego E' w stanie szklistym odnotowano dla PE-HD z dodatkiem 2% włókna tekturowego. Dla polietylenu w temperaturze -35°C wartość modułu zachowawczego E' wynosiła 1830 MPa przy częstotliwości 10 Hz. Maksimum wartości współczynnika stratności $\tan\delta$ dla polietylenu odnotowano w stanie lepkoplastycznym w temperaturze 110°C przy częstotliwości 1 Hz. W przypadku kompozytu z 2% zawartością włókna tekturowego widoczny jest wzrost wartości modułu zachowawczego E' w stanie szklistym do wartości 3700 MPa przy temperaturze -35°C dla częstotliwości 10 Hz.

Najwyższą wartość współczynnika stratności $\tan\delta$ odnotowano w temperaturze 120°C przy częstotliwości 1 Hz. Zastosowanie napełniacza w ilości 4% spowodowało spadek wartości modułu zachowawczego oraz niewielki spadek wartości współczynnika stratności. Dla kompozytu z 6% zawartością włókna tekturowego odnotowano wartości modułu zachowawczego E' oraz współczynnika stratności $\tan\delta$ w stanie szklistym podobne jak w przypadku polietylenu dużej gęstości bez dodatku napełniacza. Maksymalna wartość modułu zachowawczego E' w stanie szklistym wynosiła 1830 MPa przy temperaturze -35°C przy częstotliwości 10 Hz, a maksimum wartości współczynnika stratności $\tan\delta$ odnotowano w temperaturze 125°C przy częstotliwości 1 Hz. Dla kompozytu polietylenu z 2% zawartością włókna tekturowego zakres przejścia szklistego jest znacznie bardziej wyraźny. W tym zakresie dla tego kompozytu zanotowano największe zmniejszenie się modułu zachowawczego. W zakresie entropowych

odkształceń wysokoelastycznych największy wpływ temperatury na moduł jest również widoczny dla kompozytu z zawartością włókna 2%. Charakter zmian modułu zachowawczego w zakresie przejścia plastycznego jest prawie jednakowy dla badanych kompozytów. Największą tendencję spadkową modułu w funkcji temperatury zanotowano dla kompozytów z 2% zawartością włókna, zaś najmniejszą dla kompozytów z 6% zawartością włókna. Zwiększenie zawartości włókna tekturowego w kompozycie powyżej 2% powoduje stopniowe obniżanie się wartości $\tan\delta$. Im większa zawartość włókna, tym mniejsza wartość, podobnie kształtują się wartości maksimum. Wielu autorów prac [6, 8] jest zdania, że stopień krystaliczności materiału polimerowego ma istotny wpływ na wartość maksimum na krzywej. Im większy jest stopień krystaliczności, tym większe maksimum na krzywej. W miarę zmniejszania się stopnia krystaliczności przebieg współczynnika stratności mechanicznej zbliża się do przebiegu charakterystycznego dla tworzyw bezpostaciowych. Mała ilość włókna tekturowego, jego specyficzny kształt i ułożenie wzdłuż kierunku płynięcia (rys. 3b) mogą wpływać na wzrost wartości stopnia krystaliczności (tab. 1, rys. 2).

TABELA 1. Wyniki badań metodą DSC
TABLE 1. The results of DSC investigations

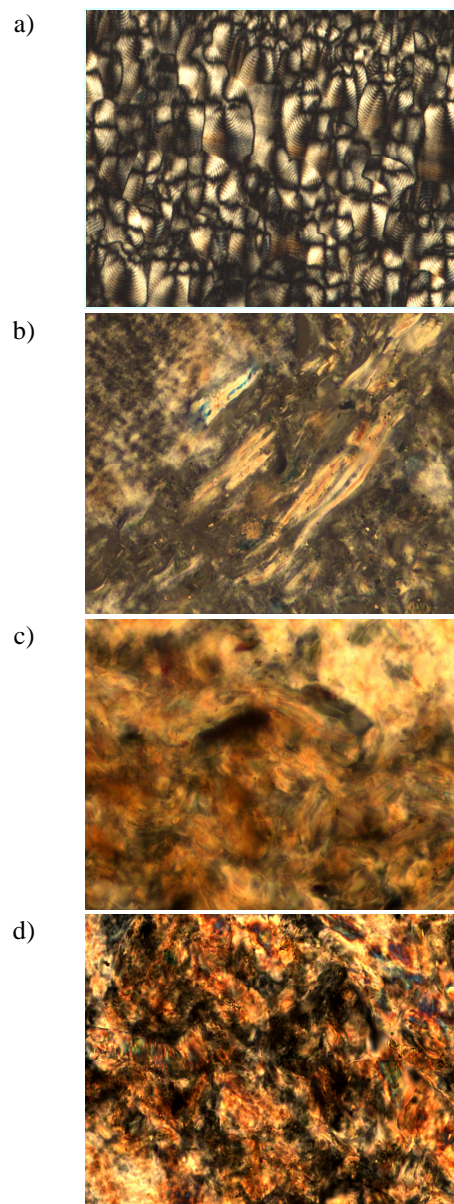
Skład próbki	Stopień krystaliczności %	Zakres temperatury topnienia, °C	Temperatura topnienia maks. refleksu °C
PE	64,5	125,4÷143,5	134,6
PE + 2% wł. tektur.	67,1	129,2÷143,6	136,4
PE + 4% wł. tektur.	52,4	125,4÷144,5	137,2
PE + 6% wł. tektur.	49,6	127,3÷143,8	137



Rys. 2. Termogramy DSC: 1 - PE, 2 - PE + 2% włókna tekturowego, 3 - PE + 4% włókna tekturowego, 4 - PE + 6% włókna tekturowego

Fig. 2. Thermograms DSC: 1 - PE, 2 - PE + 2% cardboard fibre, 3 - PE + 4% cardboard fibre, 4 - PE + 6% cardboard fibre

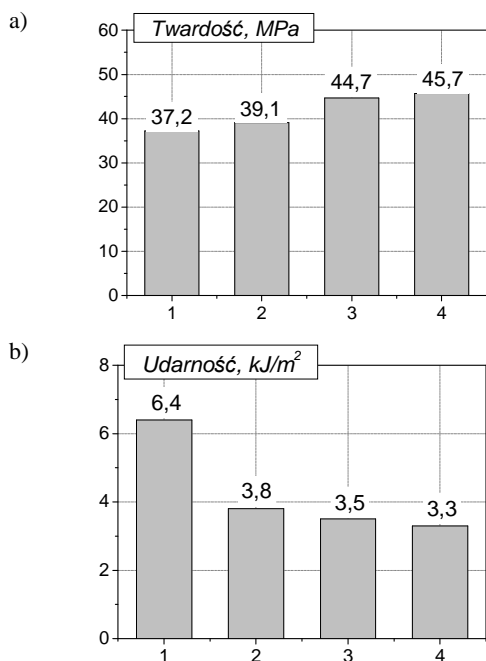
Wynika stąd prawdopodobieństwo oddziaływań międzycząsteczkowych w polimerze, prowadzących do utworzenia ośrodków krystalizacji przy chłodzeniu kompozytu PE z 2% zawartością włókna. Wyniki badań metodą DSC wskazują na spadek wartości stopnia krystaliczności dla kompozytów o zawartości włókna 4 i 6%, co wpływa na zmianę właściwości mechanicznych kompozytów. Przyczyną spadku wartości stopnia krystaliczności może być zmieniający się układ struktury: ułożenie włókien wzdłuż kierunku przepływu polimeru w gnieździe formy wtryskowej, jednak z niewielkimi zaburzeniami przy 4% włókna tektury, a następnie splątanie włókien ze sobą przy zawartości włókna 6% (rys. 3).



Rys. 3. Struktura obserwowana na mikroskopie optycznym przy powiększeniu 400x: a) PE; b) PE + 2% włókna tekturowego; c) PE + 4% włókna tekturowego; d) PE + 6% włókna tekturowego

Fig. 3. Structures observed on optical microscope with the magnification 400x: a) PE; b) PE + 2% cardboard fibre; c) PE + 4% cardboard fibre; d) PE + 6% cardboard fibre

Wyniki badań udarności i twardości kompozytów PE-HD z włóknem tekturowym przedstawiono na rysunku 4. Analizując wyniki, stwierdzono znaczny spadek wartości udarności dla kompozytów w stosunku do PE-HD. W miarę zwiększania zawartości włókna tekturowego odnotowano nieznaczny spadek wartości udarności dla kompozytów. Zastosowany napełniacz w sposób istotny wpłynął na wzrost twardości kompozytu w stosunku do PE-HD. Przy zawartości włókna tekturowego w ilości 4 i 6% uzyskano podobny wzrost wartości twardości w stosunku do PE-HD.



Rys. 4. Wyniki badań: a) twardości; b) udarności; 1 - PE-HD, 2 - PE-HD + 2% wł. tektury, 3 - PE-HD + 4% wł. tektury, 4 - PE-HD + 6% wł. tektury

Fig. 4. The results of a) hardness tests; b) impact resistance tests; 1 - PE-HD, 2 - PE-HD + 2% cardboard fibre, 3 - PE-HD + 4% cardboard fibre, 4 - PE-HD + 6% cardboard fibre

WNIOSKI

Właściwości uzyskanego materiału polimerowego zależą w znacznym stopniu od zawartości napełniacza. Najwyższe wartości modułu zachowawczego uzyskano dla kompozytu polietylenu z dodatkiem 2% włókna tektury.

Najniższe wartości modułu zachowawczego odnotowano dla kompozytu polietylenu z dodatkiem 4% włókna tektury. Polietylen dużej gęstości oraz polietylen dużej gęstości z dodatkiem 6% włókna tektury charakteryzują się bardzo zbliżonymi do siebie wartościami modułu zachowawczego E' w funkcji temperatury i częstotliwości drgań.

Największe wartości współczynnika stratności odnotowano podczas badania polietylenu dużej gęstości oraz kompozytu z 2% zawartością włókna tekturowego.

Dla pozostałych badanych kompozytów nie odnotowano zbyt dużych zmian wartości. W przypadku badań twardości i udarności kompozytów stwierdzono wzrost wartości twardości w miarę zwiększania zawartości włókna tekturowego, natomiast spadek wartości udarności, przy czym największe zmiany wartości uzyskano przy zawartości włókna tekturowego w ilości 2%.

LITERATURA

- [1] Sikora R., Tworzywa wielkocząsteczkowe, Rodzaje, właściwości i struktura, Politechnika Lubelska, Lublin 1991.
- [2] Kellar K., Modyfikacja polimerów, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1992.
- [3] Mazurkiewicz S., Porębska R., Próba oceny jakości struktury kompozytów za pomocą pierwszych obciążeń cyklicznych, Czasopismo Techniczne Mechanika, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2004, z. 13, 85-92.
- [4] Gnatowski A., Influence of the polyvinylpyrrolidone modification on crystallines and properties of selected thermoplastic polymers, Journal of Polymer Engineering 2007, 27, 6-7, 507-524.
- [5] Gnatowski A., Koszkuł J., Investigations of the influence of compatibilizer and filler type on the properties of chosen polymer blends, Journal Material Processing Technology 2005, 162-163, 52-58.
- [6] 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.
- [7] Ferry J.D., Lepkosprężystość polimerów, WNT, Warszawa 1965.
- [8] Zawadzki J., Problemy wyteżenia i zużycia polimerów jako tworzyw konstrukcyjnych, PWN, Warszawa 1978.
- [9] Gnatowski A., Koszkuł J., Investigation on PA/PP Mixture Properties by Means of DMTA method, Journal Materials Processing Technology 2006, 175, 212-217.
- [10] Żuchowska D., Polimery konstrukcyjne, WNT, Warszawa 1995.