

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) 30.01.2009

BADANIA STRUKTURY I WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNYCH POLIETYLENU I KOMPOZYTÓW POLIETYLENU Z WŁÓKNEM TEKSTUROWYM PO PROCESACH WYGRZEWANIA I STARZENIA PROMIENIAMI UV

Przedstawiono wyniki badań właściwości termicznych oraz struktury polietylenu o dużej gęstości i kompozytów polietylenu z włóknem tekturowym. Zbadano stopień krystaliczności metodą DSC oraz strukturę za pomocą mikroskopu optycznego w świetle przechodzącym. Określono również temperaturę mięknięcia wg Vicata oraz chłonność wody. Badania przeprowadzono dla polietylenu i kompozytów polietylenu z włóknem tekturowym zarówno przed, jak i po procesie wygrzewania oraz starzenia promieniami UV. Badaniom poddano kompozyty polietylenu o zawartości włókna: 2, 4 i 6%. Stwierdzono wpływ napelnacza na stopień krystaliczności, którego wartość maleje ze wzrostem zawartości włókna tekturowego zarówno przed, jak i po starzeniu promieniami UV, natomiast wzrasta po wygrzewaniu oraz po wygrzewaniu i starzeniu. W przeprowadzonych badaniach zarejestrowano niższe wartości temperatury mięknięcia wg Vicata i większą chłonność wody dla kompozytów polietylenu z włóknem tekturowym po wygrzewaniu i po starzeniu promieniami UV.

Słowa kluczowe: kompozyty, właściwości cieplne, włókno tekturowe, struktura, starzenie promieniami UV, wygrzewanie

THE STUDY OF STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF THE POLYETHYLENE AND COMPOSITES POLYETHYLENE WITH CARDBOARD FIBRE AFTER SOAKING AND ULTRAVIOLET RADIATION AGEING

In this work the results of investigations of thermal properties and structure PEHD with addition of cardboard fibre were presented. Polymeric composites play crucial role in development of application of technological polymers. 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. Polymer mixing with fillers is presently one of the most effective and the most intensely developing methods of physical properties modification for polymers. The importance of polymer mixing with fillers is still on the increase. 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 thermal properties and structure.

In this work composites with content of 2, 4, 6% of cardboard fibre in relation to the polyethylene have been produced. The investigations for the influence of the fillers on the properties of prepared composites before and after soaking and ultraviolet radiation ageing have been conducted. Investigations of crystallinity degree by means of DSC method as well as investigations of the structure using optical microscope have been conducted. The DSC investigations prove the decrease in the crystallinity degree of PEHD during addition of cardboard fibre and increase for the samples after soaking and ultraviolet radiation ageing. While increasing the amount of cardboard fibre in the composite the Vicat softening temperature and absorptivity of water decreases for the samples before soaking and ultraviolet radiation ageing.

Keywords: composites, thermal properties, cardboard fibre, structure, ultraviolet radiation ageing, soaking

WSTĘP

W ostatnim dwudziestolecu dużym zainteresowaniem cieszą się kompozyty polimerów jako grupa materiałów o interesujących, niekiedy bardzo specyficznych właściwościach. Właściwości kompozytów polimerowych zależą od czynników strukturalnych polimeru i warunków ich użytkowania. Do czynników strukturalnych zalicza-

my: ciężar cząsteczkowy, budowę chemiczną makrocząsteczek, budowę fizyczną łańcucha, krystaliczność, orientację molekularną oraz obecność składników dodatkowych. Natomiast wśród warunków 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 polimeru różnego rodzaju modyfikatory, napelniacze czy stabilizatory. Rozróżnia się trzy metody modyfikacji: fizyczną, chemiczną i fizykochemiczną. Modyfikacja fizyczna polimerów obejmuje zmianę ich struktury spowodowaną wymuszoną orientacją, mieszaniami polimeru z modyfikatorami, tworzeniem kompleksów polimerowych, zmianę stopnia zdyspersgowania i budowy nadcząsteczkowej poszczególnych faz, zmianę budowy i charakteru oddziaływań w strefach międzyfazowych. Obejmuje też zmianę oddziaływań międzycząsteczkowych na granicy faz w wyniku dodania modyfikatora [4-6].

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 [4, 5].

Celem badań było określenie wpływu wygrzewania i starzenia promieniami UV na właściwości termiczne, użytkowe i strukturę kompozytu wytworzonego z użyciem polietylenu (PE-HD) oraz włókna tekturowego. Wybór włókna tekturowego jako napelniacza uzasadniony jest możliwością uzyskania zmiany określonych właściwości PE-HD dla specyficznych zastosowań, recyklingu tektury oraz obniżenia kosztów wytworzenia nowego materiału polimerowego.

MATERIAŁY, APARATURA I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto polietylenu PE-HD o nazwie handlowej „Liten” produkcji „CHEMO PETROL, a.s.” oraz włókna tekturowego o nieregularnym kształcie i długości $l=1,5$ mm otrzymane z opakowań poprzez rozdrobnienie mechaniczne.

Proces suszenia włókna tekturowego przeprowadzono w suszarce ZELMET z komorą cieplną kc-100/200 w temperaturze 80°C przez 12 h. W celu uzyskania kompozytu polimer wymieszano mechanicznie z włóknem tekturowym. 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: $t_1 = 180^\circ\text{C}$, $t_2 = 190^\circ\text{C}$, $t_3 = 200^\circ\text{C}$, $t_4 = 210^\circ\text{C}$ 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. Próbkę do badań z PE-HD i kompozytów wykonano metodą wtryskiwania na wtryskarce KRAUSS MAFFEI KM65 - 160C1.

Parametry procesu wtryskiwania próbek do badań, 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: $t_1 = 160^\circ\text{C}$, $t_2 = 17^\circ\text{C}$, $t_3 = 180^\circ\text{C}$, $t_4 = 195^\circ\text{C}$, temperatura dyszy $t_5 = 205^\circ\text{C}$. Próbkę do badań kompozytów o różnym składzie procentowym zostały wytworzone przy tych samych parametrach wtryskiwania.

Badania DSC wykonano z użyciem mikrokalorimetru skaningowego typu PC 200 firmy NETZSCH. Krzywe DSC rejestrowano podczas ogrzewania próbek z szybkością 10°C/min w zakresie temperatury od 20 do 190°C.

W celu zminimalizowania efektu naskórek-rdzeń preparaty do badań DSC były wycinane prostopadle do kierunku płynięcia z próbek uzyskanych metodą wtryskiwania. Do wyznaczenia stopnia krystaliczności wykorzystano oprogramowanie urządzenia PC 200 NETZSCH. Program ten umożliwiał badanie przebiegu topienia próbki w zadanym przedziale temperatury oraz wyznaczenie pola powierzchni między krzywą termograficzną a linią podstawową w zakresie występowania refleksu endotermicznego. Jako wzorzec stosowano ind, masa próbek zawierała się w granicach od 7 do 10 mg. Próbkę odważano wagą firmy SARTORIUS o dokładności 0,01 mg z wewnętrzną kalibracją i zamkniętą przestrzenią pomiarową.

Strukturę obserwowano pod mikroskopem optycznym firmy Nikon ECLIPSE E 200. Do badań stosowano próbki o grubości 20 μm , które wycinano mikrotomem produkcji Thermo ELECTRON CORPORATION z rdzenia próbek stosowanych do badań DSC.

Oznaczenie temperatury mięknienia wg Vicata przeprowadzono za pomocą urządzenia firmy HAAKE. Badania chłonności wody przeprowadzono dla próbek o masie od 0,8 do 2,5 g zgodnie z obowiązującymi normami.

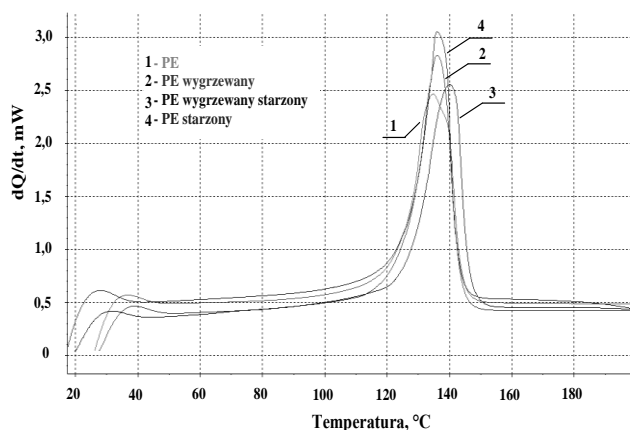
Wygrzewanie próbek do badań przeprowadzono w komorze wyposażonej w termometr do rejestrowania zadanej wartości temperatury oraz autotransformator regulujący wartość napięcia układu grzejnego. Proces przeprowadzono w trzech etapach: nagrzewania, wygrzewania, chłodzenia. Próbkę nagrzewano z szybkością 0,015°C/s do temperatury 110°C, następnie wygrzewano w tej temperaturze w czasie 1 h i chłodzono z szybkością 0,010°C/s. Proces starzenia przeprowadzono w komorze do badań promieniami UV z użyciem jarznika rtęciowej wysokoprężnej lampy wyładowczej. Czas procesu starzenia w komorze obliczono, przyjmując z danych literaturowych 1000 kWh/m² jako moc całkowitego promieniowania słonecznego w ciągu roku i wynosił on 9,26 dni,

co przy zastosowaniu lampy wyładowczej o określonej mocy odpowiadało 4 latom promieniowania słonecznego.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na rysunkach 1-4 przedstawiono termogramy DSC polietylenu i kompozytów z włóknem tekturowym przed wygrzewaniem, po wygrzewaniu oraz procesie starzenia promieniami UV. W tabeli 1 zestawiono wielkości wyznaczone na podstawie zarejestrowanych krzywych termograficznych DSC.

W przypadku polietylenu w wyniku poddawania próbek kolejno procesom wygrzewania i promieniowania wartością energii pochłoniętej przez polimer malała. Najniższe wartości uzyskano po procesie wygrzewania i promieniowania, po których wartość entalpii topnienia polimeru wynosiła 178,7 J/g oraz samego promieniowania.

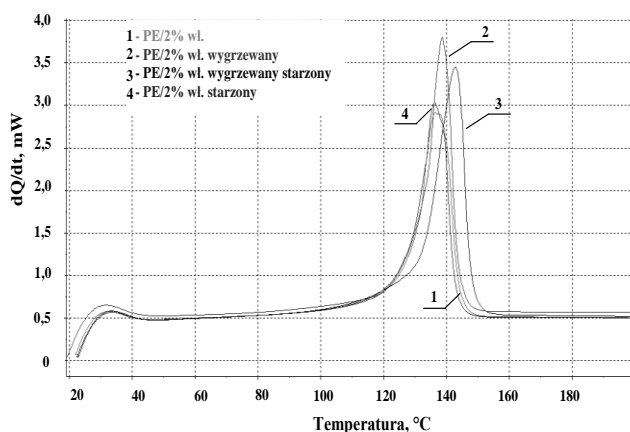


Rys. 1. Termogramy DSC polietylenu

Fig. 1. Thermograms DSC of polyethylene

Proporcjonalnie do zmian wartości entalpii topnienia zmieniała się wartość temperatury początku i końca przemiany krystalizacji.

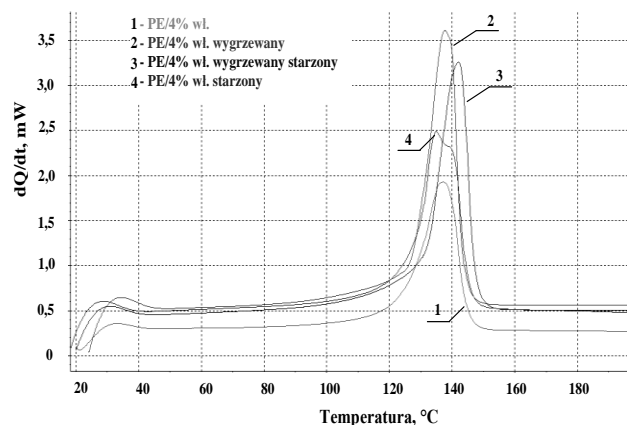
W wyniku poddawania procesom wygrzewania i starzenia, a także samego starzenia refleks uległ zawężeniu i został przesunięty w zakres wyższych temperatur.



Rys. 2. Termogramy DSC polietylenu + 2% włókna tekturowego

Fig. 2. Thermograms DSC of polyethylene + 2% cardboard fibre

W wyniku poddawania kompozytu polietylenu z 2% zawartością włókna tekturowego kolejno procesom wygrzewania i starzenia wartość energii pochłoniętej przez próbkę rosła. Na skutek procesu wygrzewania i starzenia, a także samego starzenia refleks uległ zawężeniu i został przesunięty w zakres wyższych temperatur, a wartość stopnia krystaliczności rosła (rys. 2).

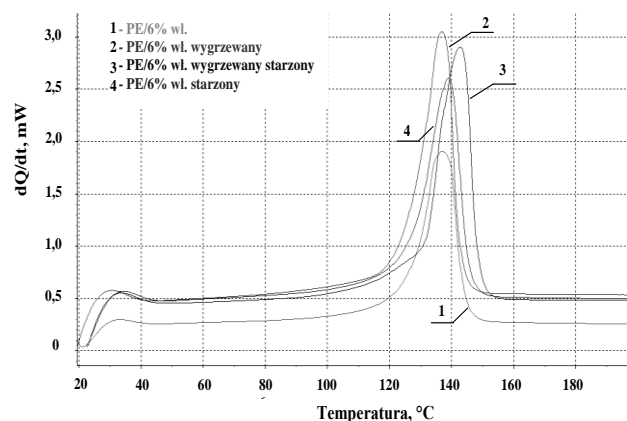


Rys. 3. Termogramy DSC polietylenu + 4% włókna tekturowego

Fig. 3. Thermograms DSC of polyethylene + 4% cardboard fibre

Dla polietylenu o zawartości zarówno 4%, jak i 6% włókna tekturowego po procesie wygrzewania i starzenia odnotowano wzrost wartości entalpii topnienia. Średnia wartość temperatury topnienia krystalitów rosła, a refleks uległ zawężeniu (rys. rys. 3, 4).

Z analizy przeprowadzonych badań metodą DSC wynika istotny wpływ starzenia promieniami UV oraz procesu wygrzewania na właściwości termiczne polietylenu i kompozytów z włóknem tekturowym. W przypadku badanych materiałów metoda otrzymywania i historia termiczna próbek wpływają na ruchliwość segmentów makrocząsteczek, nukleację, wzrost i orientację krystalitów.



Rys. 4. Termogramy DSC polietylenu + 6% włókna tekturowego

Fig. 4. Thermograms DSC of polyethylene + 6% cardboard fibre

W badaniach struktury polietylenu na mikroskopie optycznym po wygrzewaniu i starzeniu stwierdzono rozrost struktury krystalicznej. Występują sferolity o dobrze wi-

docznych kształtach i dużych wymiarach. Struktura jest bardziej widoczna i uporządkowana (rys. 5).

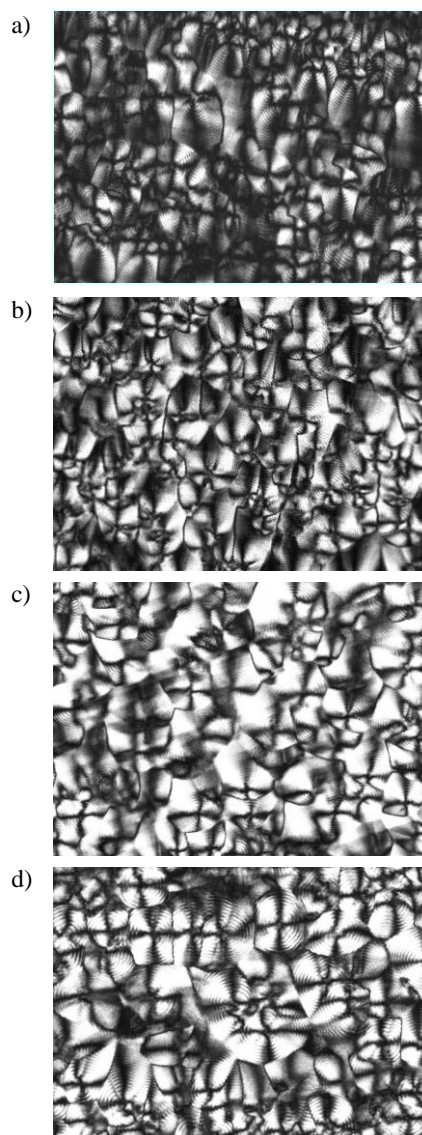
TABELA 1. Wyniki badań metodą DSC
TABLE 1. The results of DSC investigations

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
PE wygrzewany	64,2	126÷143,2	135
PE + 2% wł. tektur. wygrzewany	69,2	131÷143,8	138
PE + 4% wł. tektur. wygrzewany	71,8	127,9÷143,4	137,6
PE + 6% wł. tektur. wygrzewany	64,8	125,7÷142,6	136,8
PE wygrzewany i starzony	61	127,9÷146,1	140
PE + 2% wł. tektur. wygrzewany i starzony	74,1	132,2÷147,6	142,6
PE + 4% wł. tektur. wygrzewany i starzony	69,7	131,6÷147,1	142
PE + 6% wł. tektur. wygrzewany i starzony	67,8	131,5÷148,4	142,6
PE starzony	61,9	128,2÷142,4	135
PE + 2% wł. tektur. starzony	61,1	128,6÷142,6	136
PE + 4% wł. tektur. starzony	60,4	128,3÷145,2	134,8
PE + 6% wł. tektur. starzony	58,8	127÷145,2	138,8

Na podstawie analizy termogramów DSC stwierdzono, że obróbka cieplna kompozytu powoduje zmiany zakresu topnienia fazy krystalicznej, temperatury, w której krystalizacja zachodzi z maksymalną szybkością, i temperatury początku krystalizacji. Taki kierunek zmian świadczy o poprawie zdolności krystalizacyjnej polietylenu w kompozycie, co wpływa również na wyższe wartości stopnia krystaliczności kompozytu starzonego promieniami UV. Mała ilość włókna tekturowego, jego specyficzny kształt i ułożenie wzdłuż kierunku płynięcia (rys. 6) mogą wpływać na wzrost wartości stopnia krystaliczności (tab. 1, rys. 2). 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 użytkowych kompozytów. Przyczyną spadku wartości stopnia krystaliczności może być zmieniający się układ struktury: ułożenie włókien wzdłuż kierunku przepływu

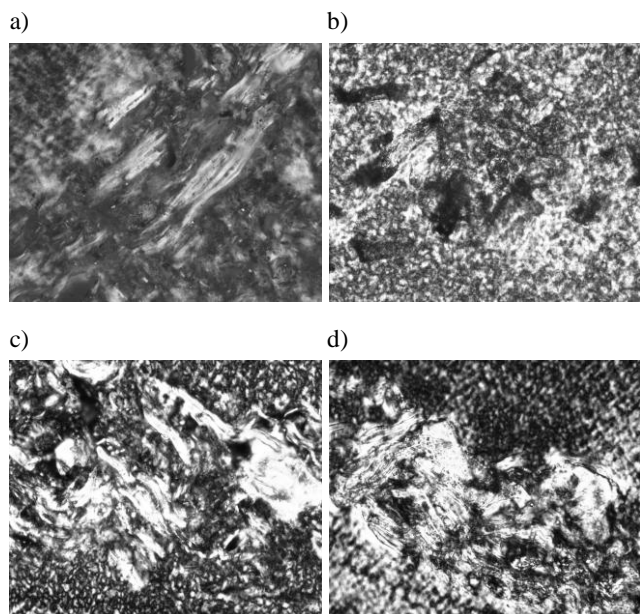
polimeru w gnieździe formy wtryskowej jednak z niewielkimi zaburzeniami przy 4% włókna tektury, a następnie splątanie włókien ze sobą przy zawartości włókna 6% (rys. 7).



Rys. 5. Struktura obserwowana pod mikroskopem optycznym przy powiększeniu 400x: a) PE, b) PE po wygrzewaniu, c) PE po wygrzewaniu i starzeniu promieniami UV, d) PE po starzeniu promieniami UV

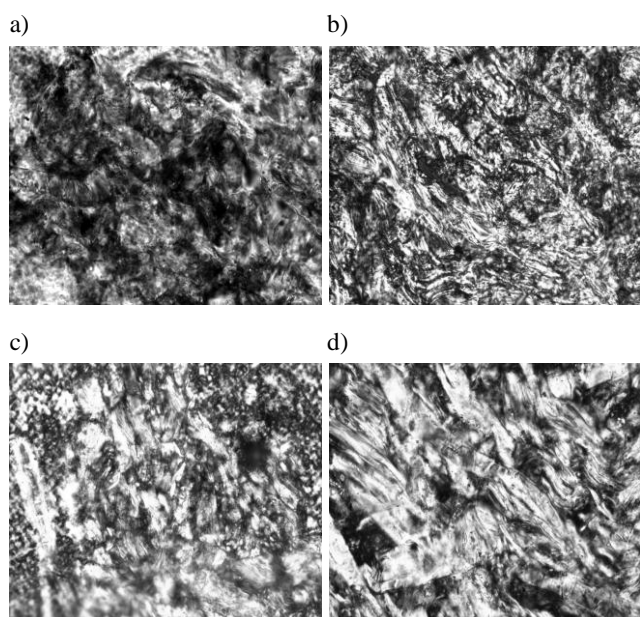
Fig. 5. Structures observed on optical microscope with the magnification 400x: a) PE, b) PE after soaking, c) PE after soaking and ultraviolet radiation ageing d) PE after ultraviolet radiation ageing

Z przeprowadzonych badań wynika, iż w miarę zwiększania zawartości napełniacza w kompozycie wzrasta wartość temperatury mięknięcia wg Vicata. Taki sam wzrost temperatury następował dla próbek po wygrzewaniu i starzeniu. W przypadku próbek z tą samą zawartością napełniacza temperatura mięknięcia była niższa po procesie wygrzewania, wygrzewania i starzenia oraz po procesie starzenia. Im większa zawartość napełniacza w kompozycie, tym większa jest również chłonność wody (tab. 2).



Rys. 6. Struktura obserwowana pod mikroskopem optycznym przy powiększeniu 400x: a) PE/2% wł. tekt., b) PE/2% wł. tekt. po wygrzewaniu, c) PE/2% wł. tekt. po wygrzewaniu i starzeniu promieniami UV, d) PE/2% wł. tekt. po starzeniu promieniami UV

Fig. 6. Structures observed on optical microscope with the magnification 400x: a) PE/2% cardboard fibre, b) PE/2% cardboard fibre after soaking, c) PE/2% cardboard fibre after soaking and ultraviolet radiation ageing, d) PE/2% cardboard fibre after ultraviolet radiation ageing



Rys. 7. Struktura obserwowana pod mikroskopem optycznym przy powiększeniu 400x: a) PE/6% wł. tekt., b) PE/6% wł. tekt. po wygrzewaniu, c) PE/6% wł. tekt. po wygrzewaniu i starzeniu promieniami UV, d) PE/6% wł. tekt. po starzeniu promieniami UV

Fig. 7. Structures observed on optical microscope with the magnification 400x: a) PE/6% cardboard fibre, b) PE/6% cardboard fibre after soaking, c) PE/6% cardboard fibre after soaking and ultraviolet radiation ageing, d) PE/6% cardboard fibre after ultraviolet radiation ageing

TABELA 2. Wyniki badań temperatury mięknięcia wg Vicata i chłonności wody

TABLE 2. The results of the Vicat softening temperature and absorptivity of water

Skład próbki	Temp. mięknięcia wg Vicata °C	Chłonność wody %
PE	115	0,01
PE + 2% wł. tektur.	116	0,02
PE + 4% wł. tektur.	117	0,10
PE + 6% wł. tektur.	118	0,13
PE wygrzewany	115	0,03
PE + 2% wł. tektur. wygrzewany	115	0,10
PE + 4% wł. tektur. wygrzewany	115	0,16
PE + 6% wł. tektur. wygrzewany	116	0,19
PE wygrzewany i starzony	112	0,01
PE + 2% wł. tektur. wygrzewany i starzony	113	0,02
PE + 4% wł. tektur. wygrzewany i starzony	112	0,13
PE + 6% wł. tektur. wygrzewany i starzony	115	0,28
PE starzony	113	0,01
PE + 2% wł. tektur. starzony	114	0,01
PE + 4% wł. tektur. starzony	114	0,15
PE + 6% wł. tektur. starzony	115	0,27

WNIOSKI

Na podstawie badań metodą DSC stwierdzono, że zawartość napełniacza w postaci włókna tekturowego w kompozycie polietylenu wpływa na temperaturę topnienia fazy krystalicznej. Stwierdzono wpływ napełniacza na stopień krystaliczności, którego wartość maleje ze wzrostem jego zawartości w kompozycie. Na właściwości zrównu polietylenu, jak również badanego kompozytu istotny wpływ ma wygrzewanie oraz starzenie promieniami UV. Po procesie starzenia promieniami UV maleje stopień krystaliczności, natomiast wzrasta po wygrzewaniu oraz po wygrzewaniu i starzeniu.

Stwierdzono istotne zmiany struktury podczas badań kompozytów pod mikroskopem optycznym. Przy większej zawartości w kompozycie włókna tektury układają się w skupiska i brak jest widocznego kierunku ułożenia wzdłuż linii płynięcia.

Ze wzrostem zawartości napełniacza rośnie wartość temperatury mięknięcia zarówno po wygrzewaniu, jak i starzeniu promieniami UV. W przypadku próbek z tą samą zawartością napełniacza temperatura mięknięcia była niższa po procesach wygrzewania, wygrzewania i starzenia oraz samego starzenia.

LITERATURA

- [1] Sikora R., Tworzywa wielkocząsteczkowe, Rodzaje, właściwości i struktura, Politechnika Lubelska, Lublin 1991.
- [2] Żuchowska D., Polimery konstrukcyjne, wyd. II, WNT, Warszawa 2000.
- [3] Hyla I., Tworzywa sztuczne, PWN, Warszawa 1984.
- [4] Jurkowski B., Jurkowska B., Sporządzanie kompozycji polimerowych, WNT, Warszawa 1995.
- [5] Kellar K., Modyfikacja polimerów, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1992.
- [6] 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.
- [7] Mazurkiewicz S., Porębska R., Próba oceny jakości struktury kompozytów za pomocą pierwszych obciążeń cyklicznych, *Czasopismo Techniczne Mechanika*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2004, 13, 85-92.
- [8] Koszkuł J., Badania stopnia krystaliczności tworzyw po wtryskiwaniu i wygrzewaniu, *Polimery* 1998, 44, 4, 255-261.
- [9] 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.
- [10] Gnatowski A., Koszkuł J., Influence of soaking on given physical properties and structure of PA/PP mixtures, *Journal of Polymer Engineering* 2005, 25, 2.