

Dariusz Kwiatkowski¹

Politechnika Częstochowska, Katedra Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Zarządzania Produkcją, al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa

WPŁYW WARUNKÓW WTRYSKIWANIA NA WŁAŚCIWOŚCI DYNAMICZNE KOMPOZYTU PP Z WŁÓKNEM SZKLANYM

Pomiary właściwości dynamicznych stanowią uniwersalną metodę badań zachowania się materiałów pod wpływem wymuszeń dynamicznych, sinusoidalnie zmiennych. W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu warunków wtryskiwania na właściwości dynamiczne. Kompozyt PP z 15% zawartością włókna szklanego wytworzono na przemysłowej linii produkcyjnej w firmie Polimarky w Rzeszowie. Próbkę do badań wytworzono metodą wtryskiwania na wtryskarce Krauss-Maffei o symbolu KM65-160 C1 przy różnych warunkach wtryskiwania. Badania właściwości dynamicznych przeprowadzono metodą DMTA. Badane próbki zginano trójpunktowo z częstotliwością 1 Hz w zakresie temperatur od 193 do 393 K przy szybkości grzania 2 K/min. Dla próbek wykonanych przy różnych warunkach wtryskiwania wyznaczono przebiegi zmian wartości modułu zachowawczego E' oraz tangensa kąta stratności mechanicznej $tg\delta$ w zależności od temperatur. Dokonano porównań przebiegów E' , $tg\delta$ i sformulowano wnioski.

Słowa kluczowe: kompozyt, właściwości dynamiczne, DMTA

INFLUENCE OF INJECTION CONDITIONS ON THE DYNAMIC PROPERTIES OF PP COMPOSITE WITH FIBER GLASS

Measurements of the dynamical properties are universal method of investigations of the materials behavior exposed to the dynamic sinusoidal variable forces. In the paper the results of the tests of influence of injection conditions on dynamic properties have been presented. PP composite with 15% of fiber glass content were produced on the industrial production line in Polimarky, Rzeszów. The specimens for tests were injected on the Krauss-Maffei injection moulding machine KM65-160 C1 under various injection parameters. The tests were performed by the DMTA method. The specimens were bended with a frequency 1 Hz in a temperature range from 193 to 393 K and a heating rate 2 K/min. For the specimens made under various injection conditions the run of changes of the storage modulus and the loss tangent versus temperature for PP composite with fiber glass has been presented and analysed.

Key words: composite, dynamic properties, DMTA

WSTĘP

Większość współczesnych materiałów można nazywać kompozytami, ponieważ rzadko występują w czystej postaci. Określony materiał można uznać za kompozyt, jeśli spełnia następujące warunki:

- ✓ powinien być wytworzony przez człowieka,
- ✓ powinien być mieszaniną co najmniej dwóch różnych pod względem chemicznym materiałów z wyraźną granicą rozdziału między nimi,
- ✓ poszczególne składniki tworzą razem jeden materiał (kompozyt); istotny jest ich udział objętościowy,
- ✓ kompozyt wykazuje inne właściwości niż jego składniki [3, 7].

W przypadku kompozytów polimerowych polimer jest osnową, a materiał dodany do polimeru i z nim wymieszany jest napełniaczem. Napełniaczem może być jeden rodzaj materiału, np. włókno szklane, sadza, lub kilka materiałów, np. włókno szklane i włókno węglowe [3, 7].

Właściwości kompozytu polimerowego zależą od rodzaju użytego polimeru, rodzaju napełniacza, adhezji występującej między polimerem a napełniaczem oraz od przebiegu procesu i odpowiednio dobranych warunków przetwórstwa [1, 2, 6].

Parametry procesu wtryskiwania mają bardzo istotny wpływ na kształtowanie się cech fizycznych i stanu powierzchni wyprasek wtryskowych. Poprzez odpowiedni dobór warunków przetwórstwa (temperatura wtryskiwania, ciśnienie wtryskiwania, szybkość wtryskiwania, temperatura formy, czas chłodzenia) można wpłynąć pośrednio na polepszenie jego właściwości mechanicznych. Podczas procesu wtryskiwania temperatura i ciśnienie oddziałują na kinetykę krystalizacji osnowy polimerowej, a przez to na strukturę i stopień krystaliczności zestalonej wypraski. Zmiana warunków przepływu w układzie uplastyczniającym i w formie może natomiast wpłynąć na różną orientację makro-

¹ dr inż.

molekularną [1, 2, 6]. Autorzy pracy [4], wykorzystując badania DMTA, określili wpływ stopnia krystaliczności na właściwości dynamiczne polipropylenu. Stwierdzili, że przy temperaturze poniżej temperatury zeszklenia T_g moduł zachowawczy E' jest prawie niezależny od stopnia krystaliczności, natomiast powyżej T_g moduł zachowawczy wzrasta ze wzrostem stopnia krystaliczności. Autorzy pracy [5] stwierdzili, że proces β -relaksacji jest zwykle cechą przejścia szklistego amorficznej fazy. Na krzywych przedstawiających zależność $\text{tg}\delta(T)$ od temperatury zaobserwowali dla badanego PP trzy procesy relaksacyjne: γ (około -50°C), β (około 0°C) i α (110°C).

Do najważniejszych cech strukturalnych wyprasek, na które wpływ mają przyjęte warunki przetwórstwa, można zaliczyć:

- orientację makrocząsteczek,
- stan naprężeń własnych,
- morfologię wyprasek, jej budowę oraz stopień krystaliczności (dla tworzyw krystalicznych),
- orientację napełniaczy i makrocząsteczek (dla tworzyw napełnionych - kompozytów) [1, 2, 6].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań wpływu warunków wtryskiwania na właściwości dynamiczne kompozytów PP z włóknem szklanym.

MATERIAŁY, APARATURA I METODYKA BADAŃ

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań właściwości dynamicznych kompozytu wykonanego na przemysłowej linii produkcyjnej w firmie Polimarky w Rzeszowie. Kompozyt ten zawierał polipropylen (Malen P J – 400 produkcji PKN Orlen S.A.) oraz 15% włókna szklanego o symbolu E ze szkła bezalkalicznego boro-glino-krzemowego, o zawartości tlenków alkalicznych poniżej 1%.

Próbki do badań wytworzono metodą wtryskiwania na wtryskarce Krauss-Maffei o symbolu KM65-160 C1 przy następujących parametrach wtryskiwania:

- czas wtrysku 1,2 s;
- prędkość wtrysku 49 mm/s;
- czas docisku 14 s;
- czas chłodzenia 10 s;
- temperatura formy 40°C .

Próbki nr 1, 2 i 3 z kompozytu PP z włóknem szklanym były wtryskiwane przy różnych ciśnieniach docisku (II fazy procesu wtryskiwania), lecz przy jednakowej temperaturze wtrysku (temperatura przed czołem ślimaka układu uplastyczniającego) 220°C :

- próbka nr 1 - ciśnienie docisku 48 MPa;
- próbka nr 2 - ciśnienie docisku 36 MPa;
- próbka nr 3 - ciśnienie docisku 24 MPa.

Próbki nr 4, 5 i 6 z kompozytu PP z włóknem szklanym były wtryskiwane przy różnych temperaturach

wtrysku, lecz przy jednakowym ciśnieniu docisku 36 MPa:

- próbka nr 4 - temperatura wtrysku 240°C ;
- próbka nr 5 - temperatura wtrysku 260°C ;
- próbka nr 6 - temperatura wtrysku 280°C .

Próbki z kompozytu PP z włóknem szklanym przed badaniami klimatyzowano przez 16 godz. w temperaturze $23\pm 2^\circ\text{C}$, wilgotności względnej $50\pm 5\%$.

Właściwości dynamiczne kompozytu PP z włóknem szklanym badano na urządzeniu DMA 242 firmy NETZSCH, podłączonym do komputera klasy PC. Próbki zginano trójpunktowo z częstotliwością 1 Hz w zakresie temperatury od 193 do 393 K przy szybkości grzania 2 K/min. Próbki były chłodzone do temperatury 193 K za pomocą ciekłego azotu.

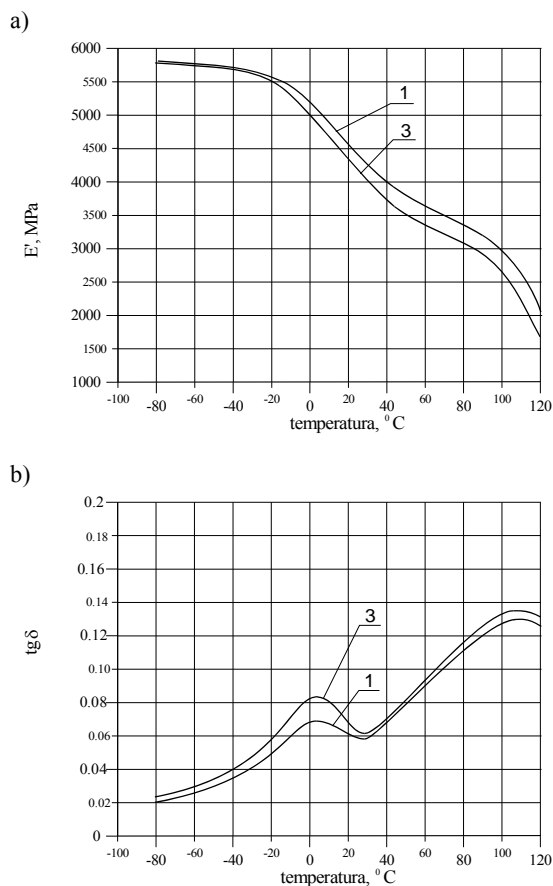
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na rysunkach 1a i 2a przedstawiono przebieg zmian wartości modułu zachowawczego E' w zależności od temperatury przy częstotliwości drgań 1 Hz dla kompozytu PP z włóknem szklanym. Dla wszystkich badanych próbek wykonanych z kompozytu PP z włóknem szklanym w zakresie temperatury $-80\div -20^\circ\text{C}$ można zaobserwować niewielki wpływ temperatury na wartość modułu E' . W tym zakresie temperatury wartość modułu E' mieści się w granicach $5500\div 5700$ MPa. Największy wpływ temperatury na wartość modułu zachowawczego ujawnia się w zakresie przejścia szklistego. Przejście szkliste występuje w zakresie temperatury $-20\div +30^\circ\text{C}$, wówczas wartość modułu E' maleje o około 2000 MPa. Polimery o giętkich łańcuchach niepolarnych mają niskie wartości T_g . Obecność grup polarnych lub pierścieni aromatycznych powoduje wyraźny wzrost T_g . Temperatura zeszklenia jest zależna od chemicznych i molekularnych struktur. W zakresie temperatury $30\div 120^\circ\text{C}$ wartość modułu zachowawczego E' maleje o około 1000 MPa.

Zależność temperaturową tangensa kąta stratności mechanicznej przedstawiono na rysunkach 1b i 2b. W obszarze temperatur niższych od temperatury zeszklenia (około 5°C) badany kompozyt PP z włóknem szklanym jest w stanie szklistym (twardy i kruchy). W obszarze szklistym termiczna energia jest niewystarczająca, aby pokonać potencjalną barierę dla przemieszczania i rotacyjnych ruchów segmentów cząsteczki. Układ znajduje się w stanie nierównowagi termodynamicznej. Wraz z podwyższeniem temperatury następuje dosyć gwałtowne obniżenie modułu, a krzywa tangensa kąta stratności mechanicznej przechodzi przez swoje maksimum.

Wpływ warunków przetwórstwa na właściwości mechaniczne otrzymanych wyprasek jest najbardziej widoczny przy skrajnych wartościach ciśnienia docisku i temperatury wtrysku. Próbka wytworzona przy wyż-

szym ciśnieniu docisku odznaczała się wyższym modulem zachowawczym E' oraz niższą wartością tangensa kąta stratności mechanicznej $\text{tg}\delta$ w całym zakresie temperaturowym. Zwiększenie temperatury wtryskiwania przy stałym ciśnieniu spowodowało zwiększenie się wartości modułu zachowawczego E' oraz zmniejszenie się tangensa kąta stratności mechanicznej $\text{tg}\delta$.



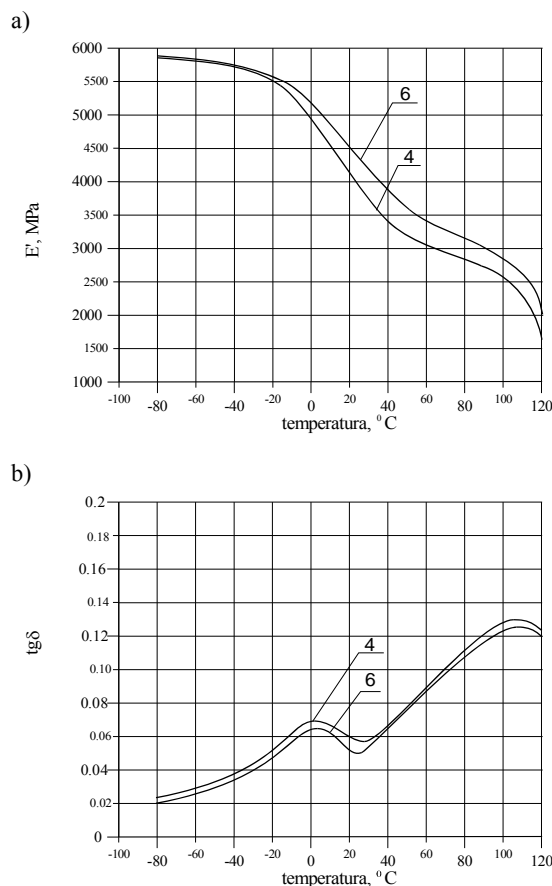
Rys. 1. Przebieg zmian wartości modułu zachowawczego E' (a) i tangensa kąta stratności mechanicznej $\text{tg}\delta$ (b) w funkcji temperatury dla kompozytu PP z włóknem szklanym (1- próbka nr 1 i 3 - próbka nr 3)

Fig. 1. The run of the storage modulus E' (a) and loss tangent $\text{tg}\delta$ (b) as a function of temperature for PP composite with glass fibre (1 - sample 1 and 3 - sample 3)

Ciśnienie docisku jest bardzo istotnym czynnikiem z punktu widzenia właściwości mechanicznych otrzymywanych wyprasek. Zastosowanie wyższych wartości ciśnienia docisku powoduje zwiększenie ciśnienia tworzywa podczas fazy chłodzenia, a tym samym większe upakowanie jego makrocząsteczek (większą gęstość). Uzyskując większą gęstość tworzywa wypraski, otrzymujemy też większe wartości modułu zachowawczego E' . Efekt ten jest szczególnie widoczny po przejściu temperatury zeszklenia T_g .

Wartość temperatury wtrysku podobnie jak ciśnienia docisku jest tym czynnikiem, który determinuje kształtowanie się określonych właściwości mechanicznych wyprasek. Udowodniono, że czym większa jest tempera-

tura wtrysku (temperatura stopionego tworzywa na czole ślimaka), tym lepsze są właściwości mechaniczne wypraski. Jest to związane ze stanem termodynamicznym tworzywa w czasie fazy docisku i chłodzenia. Mianowicie przy wyższej temperaturze wtrysku tworzywo ma mniejszą lepkość, a zatem podczas fazy docisku następuje lepsze upakowanie makrocząsteczek (większa gęstość), z kolei mniejsza lepkość powoduje



Rys. 2. Przebieg zmian wartości modułu zachowawczego E' (a) i tangensa kąta stratności mechanicznej $\text{tg}\delta$ (b) w funkcji temperatury dla kompozytu PP z włóknem szklanym (4 - próbka nr 4 i 6 - próbka nr 6)

Fig. 2. The run of the storage modulus E' (a) and loss tangent $\text{tg}\delta$ (b) as a function of temperature for PP composite with glass fibre (4 - sample 4 and 6 - sample 6)

mniejsze opory związane z przepływem tworzywa przez kanały, przewężkę oraz gniazdo formujące, co znajduje odbicie w zwiększonych wartościach modułu zachowawczego E' .

W powyższych rozważaniach należy również doszukiwać się pewnych korelacji pomiędzy tymi dwoma parametrami, tj. temperaturą wtrysku oraz ciśnieniem docisku, gdyż wyższa temperatura powoduje bardziej efektywne zjawiska (upakowanie makrocząsteczek) w czasie fazy docisku.

WNIOSKI

Pomiary właściwości dynamicznych stanowią uniwersalną metodę badań zachowania się materiałów pod wpływem wymuszeń dynamicznych, sinusoidalnie zmiennych. Próbki z kompozytu PP z włóknem szklanym wykonane przy większym ciśnieniu docisku lub większej temperaturze wtrysku odznaczały się większymi wartościami modułu zachowawczego odpowiedzialnego za gromadzenie i oddawanie energii podczas kolejnych cykli odkształceń. Świadczy to o zwiększeniu sztywności otrzymanego materiału. Przy większym ciśnieniu docisku uzyskujemy większe upakowanie makrocząsteczek (większą gęstość), z kolei przy większej temperaturze wtrysku lepkość tworzywa jest mniejsza, a przez to podczas fazy docisku następuje lepsze upakowanie makrocząsteczek tworzywa (większą gęstość).

Wykorzystane i zaprezentowane w pracy wyniki badań możliwe były do uzyskania dzięki funduszom przyznany przez KBN w ramach projektu badawczego 4 T08E03223.

LITERATURA

- [1] Diez-Guttierez S., Rodriguez-Perez M.A., De Saja J.A., Velasco J.I., Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene and untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites, *Polymer* 1999, 40, 5345-5353.
- [2] Galina H., *Fizykochemia polimerów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1998.
- [3] Koszkuł J., *Materiały polimerowe*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999.
- [4] Mulder J., Gaymans R.J., Fracture of polypropylene: The effect of crystallinity, *Polymer* 1998, 39, 22, 5477-5481.
- [5] Pluta M., Bartczak Z., Gałęski A., Changes in the morphology and orientation of bulk spherulitic polypropylene due to plane-strain compression, *Polymer* 2000, 41, 2271-2288.
- [6] Sikora R., *Tworzywa wielkocząsteczkowe, Rodzaje, właściwości i struktura*, Politechnika Lubelska, Lublin 1991.
- [7] Wilczyński A.P., *Polimerowe kompozyty włókniste*, WNT, Warszawa 1998.

Recenzent
Tomasz Sterzyński