

Zygmunt Nitkiewicz¹, Przemysław Chmielowiec², Henryk Stokłosa³, Maria Mierzwa⁴
 Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI LITEGO I POROWATEGO PVC STOSOWANEGO DO WYROBU RUR

W produkcji rur z tworzyw polimerowych obserwuje się tendencję do wytwarzania warstwowej struktury ścianek. Pomiedzy litymi warstwami zewnętrznymi wewnątrz około 2/3 grubości stanowi warstwa porowata. W pracy przedstawiono porównanie właściwości litego i porowatego PVC, zastosowanego na rury o grubości ścianki od 6,25 do 6,50 mm (tabele 3 i 4). Stwierdzono bardzo korzystny wpływ warstwy porowatej na wszystkie mierzone właściwości, a szczególnie na wytrzymałość i moduł sprężystości podłużnej (rys. 1). W warstwie spienionej stwierdzono zróżnicowaną wielkość (100÷300 μm) porów w zależności od miejsca lokalizacji (rys. 4).

Słowa kluczowe: porowate PVC, właściwości mechaniczne, współczynnik intensywności naprężeń, fraktografia przelomów

COMPARISON OF PROPERTIES OF SOLID AND POROUS PVC DESTINED FOR PIPE CONSTRUCTION

In the production of polymer pipes there is a tendency to construct pipes with laminary wall structure. The porous layer between the inner and outer layers can be around 2/3 of the total thickness of the pipe wall. In this paper some comparisons of the properties of solid and porous PVC pipes, with 6.25÷6.50 wall thickness, have been shown (Tables 3 and 4). The mass density, porosity and leakproofness of both solid and porous PVC pipes have been found (Tab. 3) and presented. The fracture toughness of the tested composites was measured by stress intensity factor K_{Ic} parameter, which was calculated in plane strain cracking conditions. The fracture toughness measured using the parameter was $0.34 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ for solid PVC and $0.57 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ for porous PVC. The addition of a frothing agent caused an increase in strength from 25 MPa (solid PVC) to 37 MPa (porous PVC). Observations using scanning microscopy enabled us to describe the fracture surfaces of the tested composites. The solid PVC was characterized by brittle fracture surface as shown in Figure 2. The porous PVC was characterized by ductile fracture areas, located in the middle of the pipe thickness. It was noticed that the pore size (100÷300 μm) differs depending on its location (Figs. 3 and 4).

Key words: porous PVC, mechanical properties, stress intensity factor, fractography

WPROWADZENIE

W ostatnich latach duże zainteresowanie badaczy i inżynierów konstruktorów wzbudzą takie materiały porowate, jak: gazary, pianki metaliczne, aerozele itp. [1]. Okazuje się, że przy znacznie obniżonej gęstości materiału można uzyskiwać bardzo dobre jego właściwości użytkowe, np. dużą sztywność, małą przewodność cieplną (istotna w przypadku materiałów izolacyjnych), a niekiedy także zadowalającą wytrzymałość na rozciąganie i moduł Younga. Porowatość tych materiałów może być określona w różnej skali, od skali makro w przypadku pianek materiałowych, poprzez ocenę w skali mikro dla gazarów aż do wielkości nanometrycznych w przypadku aerozeli [2]. Pewne materiały porowate można zakwalifikować więc do kompozytów umacnianych drobnodispersyjnie. Ma to miejsce w przypadku, gdy wielkość porów jest mniejsza od 0,1 μm, a ich udział nie przekracza 15% objętości kompozytu. Materiały porowate wytwarza się na bazie różnych komponentów, najczęściej polimerów. Największe

znaczenie zdobyły tu kompozyty warstwowe polimer-porowaty komponent. Ze względów praktycznych kompozyty takie najczęściej wykazują budowę typu „sandwich”, gdzie dwie warstwy materiału litego przedzielone są warstwą porowatą. Specyficznym zastosowaniem tego typu kompozytów są rury wytworzone z litego oraz porowatego PVC. Produkcja takich elementów jest możliwa dzięki zastosowaniu cyfrowo sterowanych wtryskarek. Mieszanka typu „dry blend” wprowadzona jest z mieszalnika przez lej zasypowy do komory mieszającej. Po uplastycznieniu materiału głowica formująca nadaje oczekiwany rodzaj profilu [3].

TECHNOLOGIA WYTWARZANIA MATERIAŁU DO BADAŃ

Pierwszym etapem w technologii przetwórstwa PVC jest przygotowanie homogenicznych oraz dobrze zdysper-

¹ prof. dr hab. inż., ² dr inż., ^{3,4} mgr inż.

gowanych mieszanek i doprowadzenie ich do postaci nadającej się do zasilenia urządzeń przetwórczych. Przykładową recepturę twardego PVC na rury i armaturę zestawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Receptura twardego PVC na rury i armaturę
TABLE 1. Recipe of solid PVC used for pipe constructions

Składnik	Udział wagowy
PVC	100 cz.wag.
Trójzasadowy siarczan ołowiu	1,2 cz.wag.
Stearnian wapnia	1 cz.wag.
Stearnian ołowiu	0,9 cz.wag.
Kwas stearynowy	0,35 cz.wag.
Węglan wapnia	5 cz.wag.
Modyfikatory przetwarzania	0,8 cz.wag.
Sadza	0,01 cz.wag.
Biel tytanowa	0,05 cz.wag.
Barwnik	0,025 cz.wag.

W zależności od metody przetwórstwa stosuje się jeden z wymienionych poniżej sposobów przygotowania mieszanek:

- mieszanie w stopie, w którym zachodzi proces homogenizacji składników i ich uplastycznienie,
- mieszanie w fazie stałej, w której otrzymuje się suchą, niepylącą mieszanekę „dry blend”.

Tak zestawioną mieszanekę można w dalszej części cyklu produkcyjnego skierować do produkcji. Do najbardziej popularnych metod przetwarzania PVC zalicza się wytłaczanie, wtryskiwanie i odlewanie [4]. Wytłoczona rura jest cięta na określoną długość przy użyciu piły tarczowej. Pocięte rury są kierowane do kielichowania termicznego. Końcowym etapem wytwarzania rur z PVC jest założenie na kielichy uszczelki z gumy. Po dodaniu do mieszanki środka spieniającego mogą być wytworzone wyroby porowate. Obecność środkowej warstwy spienionej w rurach PVC wynika głównie z chęci obniżenia przez producenta ceny wyrobu, poprawienia jego własności oraz obniżenia jego masy [5]. Obniżenie masy uzyskuje się poprzez dużą porowatość warstwy spienionej, a obniżenie ceny poprzez mniejsze zużycie PVC.

MATERIAŁ DO BADAŃ I RODZAJE WYKONANYCH BADAŃ

Badaniom poddano próbki pobrane z rur litych oraz spienionych otrzymanych metoda wtryskową. Parametry produkcji PVC zestawiono w tabeli 2. Grubość ścianki tych rur, zarówno litych, jak i porowatych, wynosiła od 6,25 do 6,50 mm. Do badań wytrzymałościowych pobrano wycinki rur o długości 220 mm, z których wykonano próbki z główką. W główkach próbek wywiercono otwory na trzpieniu w celu zablokowania wysuwania się

próbek z uchwytów maszyny wytrzymałościowej. Na każdej z próbek nacięto mechanicznie dwustronne karby trójkątne o głębokości 2,9 mm. Nacięcie karbów zapewniło ulokowanie pęknięcia w ich środkowej części. Dodatkowo wprowadzenie karbu umożliwiło wykonanie badań odporności na pęknięcie wycinków rur litego PVC i PVC ze środkiem spieniającym. Obciążanie próbek realizowano na serwohydraulicznej maszynie wytrzymałościowej MTS-810. Przełomy próbek po badaniach wytrzymałości i odporności na pęknięcie poddano obserwacji na mikroskopie skaningowym typu JOEL JSM-400. Preparatyka przygotowania powierzchni przełomów do obserwacji obejmowała napylenie warstwą złota, zapewniającą wymaganą kontrastowość obrazu w mikroskopie skaningowym [6].

TABELA 2. Parametry techniczne produkcji PVC
TABLE 2. Technical PVC production parameters

Moment obrotowy ślimaka	451/min
Prędkość obrotowa dozownika	451/min
Ciśnienie masy	2,65 bara
Temperatura masy	188°C
Prędkość odciągu	8 m/min
Waga 1 mb produktu	0,8 kg/m

Do badań udarnościowych zastosowano młot Charpy'ego firmy Louis Schopper o maksymalnej energii uderzenia wynoszącej 4 J. Próbkę do badań posiadały wymiary 80x10x6,25 mm. Na zewnętrznej ich powierzchni nacięto karb typu V o głębokości 0,2 mm. Badania udarności przeprowadzono w temperaturze 20°C oraz -30°C. Temperaturę próbek wynoszącą -30°C uzyskano poprzez ich zanurzenie w mieszaninie składającej się z ciekłego azotu i alkoholu etylowego.

BADANIA GĘSTOŚCI, SZCZELNOŚCI I POROWATOŚCI KOMPOZYTÓW

Badania wykonano na wycinkach pobranych z badanej rury. Każdy z wycinków o znanej objętości został zważony przy użyciu wagi laboratoryjnej. Gęstość pozorną ρ_p , szczelność S i porowatość P kompozytów wyznaczono z zależności (1)-(3), korzystając ze znajomości masy i objętości pobranych wycinków rur:

$$\rho_p = \frac{m}{V} \quad (1)$$

gdzie: m - masa próbki, V - objętość próbki,

$$S = \frac{\rho_p}{\rho} \quad (2)$$

gdzie: ρ_p - gęstość pozorną, ρ - gęstość teoretyczną,

$$P = \frac{(\rho - \rho_p)}{\rho} \cdot 100 \quad (3)$$

Wyniki przeprowadzonych badań i obliczeń zestawiono w tabeli 3.

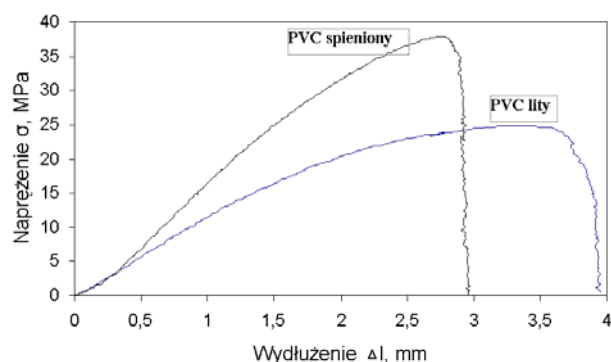
TABELA 3. Wyniki badań gęstości pozornej, szczelności i porowatości kompozytów
TABLE 3. Results of mass density, porosity and leakproofness testing

Materiał	ρ_p	ρ	S	P
	kg/m ³	kg/m ³	-	%
PVC lity	1403,0	1410	0,995	0,47
PVC spien.	582,4	1410	0,421	58

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH

Badania wytrzymałościowe wykonano zgodnie z normą PN-81/C-89034 oraz PN-ISO 1926:1994. Wycięte mechanicznie próbki do badań wytrzymałości poddano jednoosiowemu rozciąganiu. W czasie obciążania próbek na maszynie wytrzymałościowej rejestrowano sygnały siły P obciążającej próbkę i przemieszczenia Δl tłoka maszyny. Próbę prowadzono aż do zerwania każdej z próbek. Na rysunku 1 zamieszczono zarejestrowane krzywe, przetransponowane do układu naprężenie σ - wydłużenie Δl . Spieniony PVC wykazywał naprężenie niszczące σ_z powyżej 37 MPa, przy wartości 25 MPa dla PVC litego. Modyfikacja technologii produkcji badanej rury o wprowadzenie środka spieniającego spowodowała znaczny, bo blisko 50% wzrost jej wytrzymałości.

Badania odporności na pękanie wykonano na próbkach do rozciągania z naciętym karbem. Każdą z próbek poddawano rozciąganiu z jednoczesną rejestracją sygnałów siły obciążającej P i przemieszczenia tłoka maszyny f . Wartość siły w momencie inicjacji pękania wyznaczono zgodnie z wymaganiami PN-87/H-04335, w której zamieszczono procedurę badania odporności na pękanie w płaskim stanie odkształcenia.



Rys. 1. Zależność naprężenie σ - wydłużenie Δl , zarejestrowana dla PVC litego i ze środkiem spieniającym

Fig. 1. Relationship between stress σ and elongation Δl , registered for solid and porous PVC

Krytyczną wartość współczynnika intensywności naprężeń K_{Ic} wyznaczono z zależności

$$K_{Ic} = \frac{P_Q \cdot Y}{B \cdot \sqrt{W}} \quad (4)$$

gdzie:

P_Q - siła inicjująca proces pękania kompozytu,
 B, W, Y - wielkości związane z geometrią próbek.

Wyznaczone w badaniach wartości współczynnika intensywności naprężeń przeliczono na wartości całki J . Do przeliczeń wykorzystano zależność (5) znaną z literatury mechaniki pękania [7, 8].

$$J = \frac{K^2}{E} \quad (5)$$

Wartość modułu E , niezbędną do obliczeń całki J , podano w tabeli 4. W tabeli tej zestawiono również wyniki badania udarności kompozytów metodą opisaną przez normę PN-81/C 89029. Badania energii łamania KV przeprowadzono na młocie wahadłowym o maksymalnej energii uderzenia 4 J. Kompozyty przebadano w temperaturze 20 i -30°C .

TABELA 4. Wyniki badań właściwości mechanicznych kompozytów

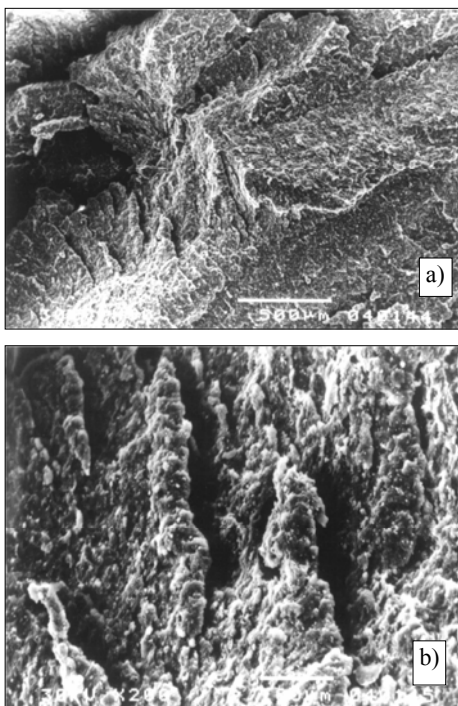
TABLE 4. Test results of mechanical properties of composites

Materiał	σ_z	E	K_{Ic}	J	$KV(+25)$	$KV(-30)$
	MPa	MPa	MPa $\cdot \sqrt{\text{m}}$	kJ/m ²	J	J
PVC lity	25	1750	0,34	0,07	0,15	0,11
PVC spien.	37	3100	0,57	0,10	0,05	0,025

FRAKTOGRAFIA PRZEŁOMÓW

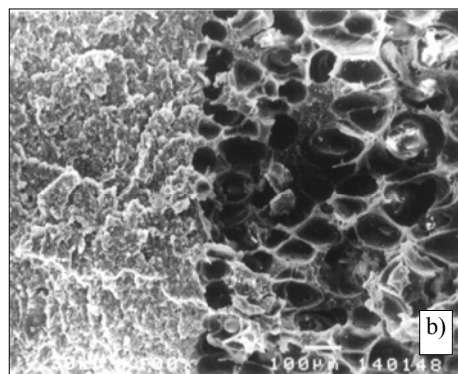
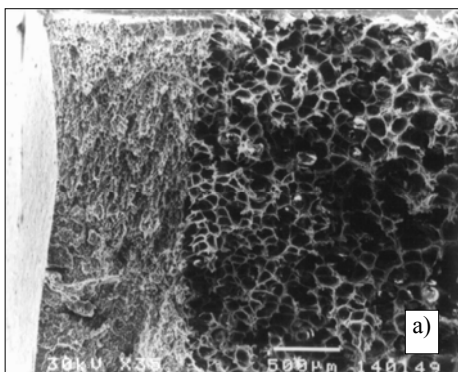
Badania fraktograficzne przełomów próbek wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego typu JSM-5400 firmy Joel z żarzoną katodą wolframową o napięciu przyspieszającym 30 kV. Obserwacji poddano przełomy próbek po rozciąganiu. Na rysunku 2 przedstawiono obraz powierzchni litego PVC przy powiększeniach 50 i 200 razy. Obserwowany przełom litego PVC (rys. 2a) jest typowym przełomem łupliwym z widocznymi przeskokami z tarasu na taras oraz z wyraźnymi „dorzeciami rzek”. Niskoenergetyczny przełom łupliwy zdeterminował poziom odporności na pękanie (tab. 3). Zastosowanie większych powiększeń pozwoliło ujawnić nowe szczegóły topografii tego przełomu. Przy powiększeniu 200x (rys. 2b) uwidaczniają się w materiale wyraźne rozwarstwienia i pęknięcia. W przypadku przełomów próbek ze środkiem spieniającym zaobserwowano (rys. 3a) obszar z przełomem ciągliwym. Ten typ przełomu jest również

widoczny w warstwie spienionej, co świadczy o mniejszym oddziaływaniu karbu na tę warstwę. Tuż przy karbie materiał ma większą ciągliwość, co świadczy o jego uplastycznieniu. Skutkiem tego jest pojawienie się przewężenia w próbce. W obszarach oddalonych od karbu zaczyna dominować przełom łupliwy. W środkowej części próbki występują rozwarstwienia materiału oraz pęknięcia.



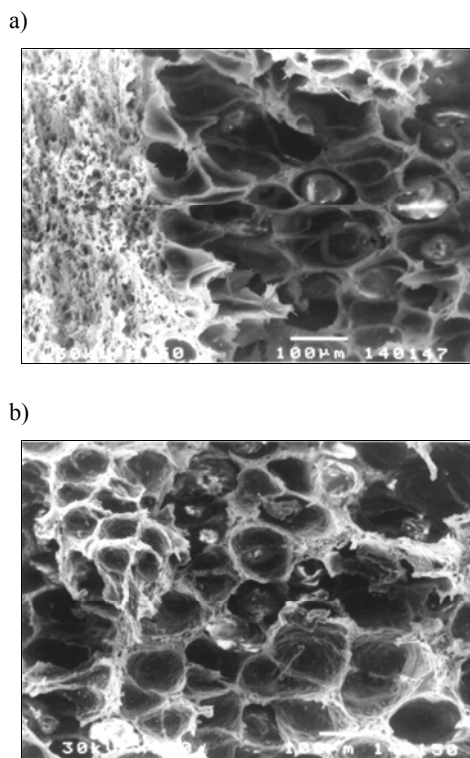
Rys. 2. Fraktografia przełomów próbek z litego PVC: a) pow. 50x, b) pow. 200x

Fig. 2. Fractography of solid PVC samples: a) magn. 50x, b) magn. 200x



Rys. 3. Fraktografia przełomów próbek z PVC ze środkiem spieniającym: a) pow. 35x, b) pow. 100x

Fig. 3. Fractography of porous PVC samples: a) magn. 35x, b) magn. 100x



Rys. 4. Fraktografia przełomów próbek z PVC: a) strefa przejściowa, pow. 150x, b) obszar ze środkiem spieniającym, pow. 100x

Fig. 4. Fractography of PVC samples: a) area between solid and porous PVC, magn. 150x, b) porous PVC, magn. 100x

Różnice w rodzaju przełomu wynikają z rozkładu naprężeń wprowadzanych podczas wytwarzania rur oraz dodatkowo poprzez nacięcie karbu. Obserwacje przy powiększeniu 100 i 150 razy (rys. 4) ujawniły nowe szczegóły w strefie przejściowej PVC lity - PVC ze środkiem spieniającym. Można wyróżnić obszary, gdzie lity PVC wnika w warstwę PVC ze środkiem spieniającym. W warstwie granicznej pory w PVC ze środkiem spieniającym są wydłużone i odkształcone, nierówne i poszarpane. W nieckach porów widoczne są wydzielania w postaci kulistej o wielkości do 100 μm . Warstwa ze środkiem spieniającym w środkowej swej części (rys.

4b) charakteryzuje się dużo większymi rozmiarami pęcherzy ($100\div 300\ \mu\text{m}$) niż w strefie połączenia.

PODSUMOWANIE

Porowaty PCV, zastosowany do wyrobu rur, charakteryzuje się gęstością wynoszącą 0,4 gęstości litego PCV. Wszystkie zmierzone własności mechaniczne, oprócz udarności zmierzonej w temperaturze $+25^{\circ}\text{C}$, są zdecydowanie korzystniejsze dla materiału porowatego. Obrazowo przedstawia to wykres rozciągania zamieszczony na rysunku 1, na którym jest widoczny wyraźny wzrost zarówno wytrzymałości, jak i modułu Younga badanego kompozytu. Materiał spieniony (porowaty) wykazuje strukturę gradientową, gdzie największe pory lokują się w środku przekroju, a mniejsze w strefach przypowierzchniowych.

LITERATURA

- [1] Stachowski A., Materiały porowate przyszłościowym zastosowaniem w konstrukcjach, Kompozyty (Composites) 2001, 1, 2, 224-227.
- [2] Pająk L., Nanostruktury wybranych porowatych materiałów, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Nr 1726, Katowice 1998.
- [3] Koszkuł J., Materiały polimerowe, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999, 93-94 i 108-112.
- [4] Odbój-Muzaj M., Polichlorek winylu, WNT, Warszawa 1997, 97-101.
- [5] Broniewski J., Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa 2000, 39-43.
- [6] Hajduczek E., Dobrzański L.A., Mikroskopia świetlna i elektronowa, WNT, Warszawa 1998.
- [7] Bochenek A., Elementy mechaniki pękania, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1998.
- [8] Meguid S.A., Engineering Fracture Mechanics, Elsevier Applied Science, London 1989, 7.

Recenzent
Zbigniew Rosłaniec