

Adam Gnatowski¹

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

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI MIESZANIN PP/PA Z DODATKIEM BIELI TYTANOWEJ MODYFIKOWANYCH POLIWINYLOPIROLIDONEM

Przedstawiono wyniki badań właściwości mieszanin PA/PP z dodatkiem bieli tytanowej. Podstawą uzyskania jednorodności, określonej struktury i właściwości sporządzanego materiału polimerowego jest mieszalność polimerów ze sobą. Zwykle stosuje się środki dodatkowe ułatwiające mieszanie polimerów, które mają działanie reaktywne, wskutek czego następuje modyfikacja chemiczna polimeru wyjściowego ze zmianą budowy chemicznej i struktury makrołańcuchów. W tym celu został wykorzystany poliwinylpirolidon (PWP) o małej masie cząsteczkowej (12 ± 2 tys.). PWP cechuje się wysoką zdolnością kompleksotwórczą, dzięki czemu znalazł zastosowanie w medycynie jako środek o wysokiej zdolności sorpcyjnej i w przemyśle włókienniczym do stabilizowania środków barwiących.

Słowa kluczowe: mieszanina, kompozyt, właściwości mechaniczne, właściwości użytkowe, poliamid, polipropylen, poliwinylpirolidon

SELECTED PROPERTIES OF PP/PA BLENDS WITH TITANIUM WHITE MODIFIED THE POLYVINYLPIRROLIDONE

The results of investigations of properties of PA6/PP blends with titanium white modified the polyvinylpyrrolidone was presented. For purpose of investigation, domestic thermoplastic materials have been used, namely: polyamide 6 with commercial name of Tarnamid T - 27 and polypropylene with commercial name of Malen PJ - 400. Polymer mixing is presently one of the most effective and the most intensely developing methods of physical properties modification for polymers. The importance of polymer mixing is still on the increase. Polymeric mixtures play crucial role in development of application of technological polymers. During last twenty years mixtures of polymers have gained on interest, as they have appeared as new group of polymeric materials with interesting and sometimes very specific properties. The main purpose of polymeric mixtures 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 polymers but without significant deterioration of their properties. Next purpose is to combine certain important properties of both polymers with reduction their individual disadvantages. Moreover, manufacturing of mixtures out of already existing polymers is faster than finding and manufacturing of new polymers. Finalization of production of mixtures on a big commercial scale is cheaper as it is based, in many cases, only on mixing processes and, unlike synthesis of new polymers, it requires much less capital investment. Mixing polymers one can modify certain properties, mainly physical, e.g. density, hardness, impact resistance, tensile strength etc. To obtain polymer plastic with defined properties, polymer mixtures on basis of both polymer with heterotypic and homotypic structure are manufactured. The basis to obtain homogeneity as well as defined structure and properties of prepared polymer plastic is mutual miscibility of polymers. Usually additional components are applied to simplify mixing of polymers; they usually act reactively, and, in consequence, chemical modification of the input polymer achieved, along with chemical structure and in the micromolecular structure change. In the work some investigation results have been presented for PA6 which is miscible in viscoelastic state with polymer, with ability to create physical bounds with substances of inorganic as well as organic origins. For this purpose, polyvinylpyrrolidone (PWP) has been used with low molecular weight (12 ± 2 k). PWP is characterized by a high complex-creating ability which, in consequence, has been the reason for its large application for medicine as highly-sorptive component and for textile industry for stabilizing of colouring agents.

Key words: blend, composite, mechanical properties, usable properties, polyamide, polypropylene, polyvinylpyrrolidone

WSTĘP

W ostatnim dwudziestoleciu dużym zainteresowaniem cieszą się mieszaniny i kompozyty polimerów jako nowa grupa tworzyw polimerowych o interesujących, niekiedy bardzo specyficznych właściwościach.

Intensywnie rozwijają się metody modyfikacji znanych polimerów w celu uzyskania materiałów o potrzebnych właściwościach.

Mieszaniny i kompozyty polimerowe są w obecnych

czasach źródłem nowych materiałów konstrukcyjnych. Zastosowane polimery należą do częściowo niemieszalnych [1], dlatego aby uzyskać mieszaninę o dobrych właściwościach mechanicznych, konieczne było wprowadzenie kompatybilizatora obecnego na granicy faz obu polimerów. W tym przypadku był to poliwinylpiro-

¹ dr inż.

lidon o bardzo wysokiej higroskopijności i o małej masie cząsteczkowej.

Pomimo możliwości mechanicznego wymieszania składników o znanych właściwościach nie można przewidzieć wszystkich właściwości mieszaniny polimerowej [2-6].

Przyczynami niezadowalających właściwości mieszanin polimerowych mogą być [1]:

- niemieszalność termodynamiczna składników, która uniemożliwia ich zmieszanie na poziomie cząsteczkowym;
- znaczna różnica lepkości, która uniemożliwia lub istotnie utrudnia uformowanie jednorodnej struktury mieszaniny polimerów podczas mieszania, nawet w razie ich mieszalności termodynamicznej;
- znaczna różnica szybkości sieciowania polimerów, która w przypadku skrajnym powoduje usieciowanie tylko jednego z nich.

Kompozyt będący przedmiotem niniejszych badań jest wytworzony z użyciem mieszaniny polimerów termoplastycznych, poliamidu 6 (PA) i polipropylenu (PP) z dodatkiem bieli tytanowej. Jako kompatybilizatora użyto poliwinylpirolidonu (PWP). Połączenie korzystnych cech wykorzystanych tworzyw składowych prowadzi do wytworzenia nowego materiału polimerowego o charakterze kompozytu o korzystnych właściwościach mechanicznych i użytkowych. Składniki mieszaniny są tworzywami, należącymi do tworzyw konstrukcyjnych, ale o różnych właściwościach fizycznych. Poliamid 6 jest to tworzywo przeznaczone do wyrobu elementów konstrukcyjnych metodą wtryskiwania o dużej wytrzymałości na rozciąganie, wysokim module sprężystości, dużej twardości i odporności na ścieranie. Cechą niepożądaną poliamidów jest duża chłonność wody, która z kolei wywiera negatywny wpływ na właściwości mechaniczne oraz na tolerancje wymiarowe wytworów [6-9]. Natomiast polipropylen charakteryzuje się niższymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu z poliamidem, ale prawie nie chłonie wody [10].

W przypadku mieszania polimerów polarnych, tj. PA6 z PWP, tworzy się roztwór PWP w PA, który charakteryzuje się dużymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, w tym wiązaniami wodorowymi [11]. Następuje zmniejszenie biegunowości obu polimerów na skutek wiązań wodorowych w utworzonych makrocząsteczkach. Makrocząsteczki takie łatwo mieszają się w stanie stopionym z PP, tworząc mieszaninę o określonej homogeniczności. Celem niniejszej pracy jest ocena właściwości mechanicznych i użytkowych kompozytu z dodatkiem bieli tytanowej. W celach porównawczych określono również właściwości polimerów wchodzących w skład kompozytu.

MATERIAŁY, APARATURA I METODYKA BADAŃ

Do wytworzenia materiałów kompozytowych użyto krajowych tworzyw termoplastycznych: poliamidu 6, Tarnamid T - 27 produkcji Zakładów Azotowych S.A. w Tarnowie, i polipropylenu, Malen P J-400 produkcji Petrochemii Płock S.A. Kompozyt wykonano z następujących tworzyw:

- poliamid 6 (granulat) - przed przetwórstwem tworzywo suszono w temperaturze 80°C przez 12 h,
- polipropylen (granulat) z dodatkiem napełniacza - bieli tytanowej (1% mas.), stosowanej jako środek barwiący,
- poliwinylpirolidon o masie cząsteczkowej 12±2 tys. w postaci proszku, który suszono w temp. 80°C w ciągu 6 h.

Mieszaniny miały następujący skład:

- PP 90% / [PA 98% / PWP 2%] 10%
- PP 90% / [PA 90% / PWP 10%] 10%
- PP 70% / [PA 98% / PWP 2%] 30%
- PP 70% / [PA 90% / PWP 10%] 30%

Proces mieszania poliamidu 6 z PWP przeprowadzono przy użyciu wylączarki ślimakowej (ślimak o $D = 30$ mm i $L = 27D$, dysza o $D = 4$ mm i $L = 2D$). W trakcie mieszania utrzymywano stałą temperaturę dyszy 230°C oraz stref grzejnych, a mianowicie: strefa I - 170°C, strefa II - 210°C, strefa III - 230°C, strefa IV - 230°C. W tych samych warunkach otrzymano mieszaninę PP/PA/PWP.

Szybkość obrotów ślimaka była stała i wynosiła 210 obr/min. Czas przebywania tworzyw w wylączarce wynosił ok. 3 min.

Próbki do badań w postaci wiosełek wykonano metodą wtryskiwania na wtryskarce ślimakowej typu KM 65 - 160 C1 sterowanej komputerowo.

Parametry wtryskiwania były następujące:

- temperatura dyszy - 230°C,
- temperatura I strefy - 190°C,
- temperatura II strefy - 210°C,
- temperatura III strefy - 250°C,
- ciśnienie uplastycznionego tworzywa - 60 MPa,
- czas docisku - 15 s,
- czas chłodzenia - 20 s,
- temperatura formy - 40°C.

Przeprowadzono badania wytrzymałości na rozciąganie, twardości, temperatury mięknięcia, chłonności wody, masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR). Próbkę jednoosiowego rozciągania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej typu INSTRON, szybkość rozciągania wynosiła 90 mm/min. Do badań właściwości mechanicznych użyto próbek znormalizowanych typu 2.

Twardość określono na twardościomierzu zaopatrzonym w kulkę ze stali hartowanej. Próbki zostały wycięte z wcześniej otrzymanych wyprasek i miały następujące wymiary: 20x10x4 mm.

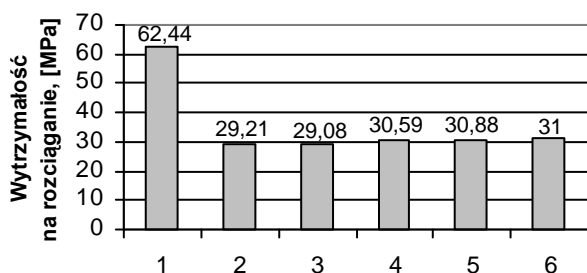
Próbki do wyznaczenia chłonności wody, o masie $2,6 \div 3,2$ g, uzyskano z uprzednio otrzymanych wyprasek.

Badanie temperatury mięknięcia wg Vicata przeprowadzono na próbkach o wymiarach: $15 \times 10 \times 4$ mm. Granulat do wyznaczenia MFR otrzymano z wyprasek.

Badania przeprowadzono zgodnie z obowiązującymi normami PN.

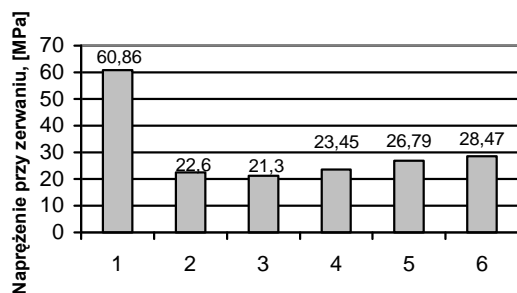
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na rysunku 1 przedstawiono wartości maksymalnego naprężenia rozciągającego (wytrzymałość na rozciąganie), a na rysunku 2 wartości naprężenia przy zerwaniu badanych materiałów polimerowych.



Rys. 1. Wytrzymałość na rozciąganie: 1. PA, 2. PP, 3. PP 70% / [PA 98% / PWP 2%] 30%, 4. PP 70% / [PA 90% / PWP 10%] 30%, 5. PP 90% / [PA 98% / PWP 2%] 10%, 6. PP 90% / [PA 90% / PWP 10%] 10%

Fig. 1. Progress of values for tensile strength: 1. PA, 2. PP, 3. PP 70% / [PA 98% / PWP 2%] 30%, 4. PP 70% / [PA 90% / PWP 10%] 30%, 5. PP 90% / [PA 98% / PWP 2%] 10%, 6. PP 90% / [PA 90% / PWP 10%] 10%



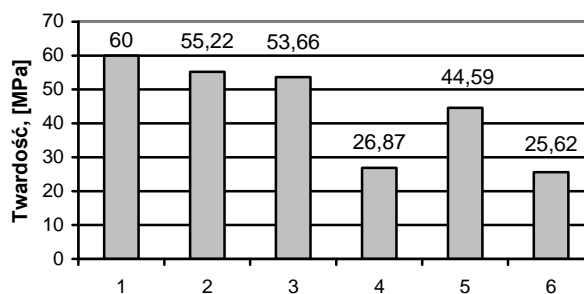
Rys. 2. Naprężenie przy zerwaniu: 1. PA, 2. PP, 3. PP 70% / [PA 98% / PWP 2%] 30%, 4. PP 70% / [PA 90% / PWP 10%] 30%, 5. PP 90% / [PA 98% / PWP 2%] 10%, 6. PP 90% / [PA 90% / PWP 10%] 10%

Fig. 2. Progress of values for tensile strength at break: 1. PA, 2. PP, 3. PP 70% / [PA 98% / PWP 2%] 30%, 4. PP 70% / [PA 90% / PWP 10%] 30%, 5. PP 90% / [PA 98% / PWP 2%] 10%, 6. PP 90% / [PA 90% / PWP 10%] 10%

Analizując otrzymane wyniki, zauważamy, iż dla kompozytu PP/PA/PWP z bielą tytanową wzrasta wytrzymałość na rozciąganie (rys. 1) w stosunku do polipropylenu z dodatkiem bieli tytanowej, przy czym zwiększając zawartość PP z bielą tytanową w uzyskanym kompozycie następuje zwiększenie wartości wytrzymałości na rozciąganie. Porównując wartości przedstawione na rysunku 1 zauważamy, że przy tym samym

składzie procentowym polipropylenu większa zawartość PWP w mieszaninie powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie. Zawartość PWP ma również wpływ na siłę zrywającą (rys. 2). Przy większym udziale procentowym wzrasta wartość siły zrywającej. Porównując właściwości kompozytów o tych samych udziałach procentowych PWP, zauważamy, że przy wzroście zawartości kompozytu PP z bielą tytanową rośnie wartość siły zrywającej.

Na rysunku 3 przedstawiono kształtowanie się wartości twardości.

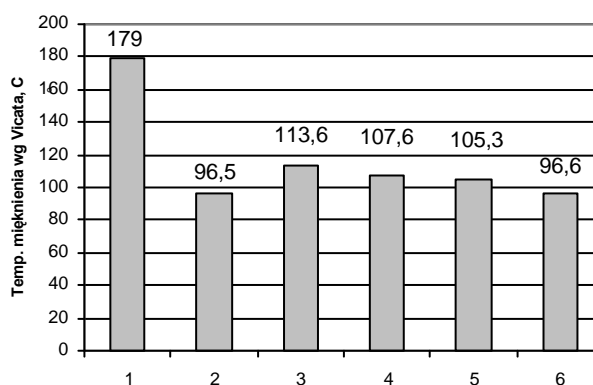


Rys. 3. Wyniki badań twardości: 1. PA, 2. PP 3. PP 70% / [PA 98% / PWP 2%] 30%, 4. PP 70% / [PA 90% / PWP 10%] 30%, 5. PP 90% / [PA 98% / PWP 2%] 10%, 6. PP 90% / [PA 90% / PWP 10%] 10%

Fig. 3. Progress of values for hardness: 1. PA, 2. PP 3. PP 70% / [PA 98% / PWP 2%] 30%, 4. PP 70% / [PA 90% / PWP 10%] 30%, 5. PP 90% / [PA 98% / PWP 2%] 10%, 6. PP 90% / [PA 90% / PWP 10%] 10%

Analizując powyższy wykres, zauważamy obniżenie wartości twardości uzyskanych materiałów polimerowych w stosunku do polipropylenu z dodatkiem bieli tytanowej, jak i do poliamidu. Porównując kompozyty o mniejszej zawartości PWP, można zaobserwować wzrost wartości twardości przy mniejszym udziale polipropylenu. Przy większej zawartości PWP w kompozycie zauważamy obniżenie wartości twardości przy wzroście udziału kompozytu PP. Porównując kompozyty o tych samych zawartościach PP z dodatkiem bieli tytanowej, obserwujemy znaczny spadek wartości twardości ze wzrostem PWP.

Wyniki badań temperatury mięknięcia kompozytów mieszanin przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Wyniki badań temperatury mięknięcia wg Vicata: 1. PA, 2. PP, 3. PP 70% / [PA 98% / PWP 2%] 30%, 4. PP 70% / [PA 90% / PWP

10%] 30%, 5. PP 90% / [PA 98% / PWP 2%] 10%, 6. PP 90% / [PA 90% / PWP 10%] 10%

Fig. 4. Formation of the value of Vicat softening temperature: 1. PA, 2. PP, 3. PP 70% / [PA 98% / PWP 2%] 30%, 4. PP 70% / [PA 90% / PWP 10%] 30%, 5. PP 90% / [PA 98% / PWP 2%] 10%, 6. PP 90% / [PA 90% / PWP 10%] 10%

W miarę zwiększania zawartości PWP w badanych kompozytach maleje temperatura mięknienia. Wraz ze wzrostem zawartości polipropylenu następuje obniżenie wartości temperatury mięknienia uzyskanych tworzyw polimerowych.

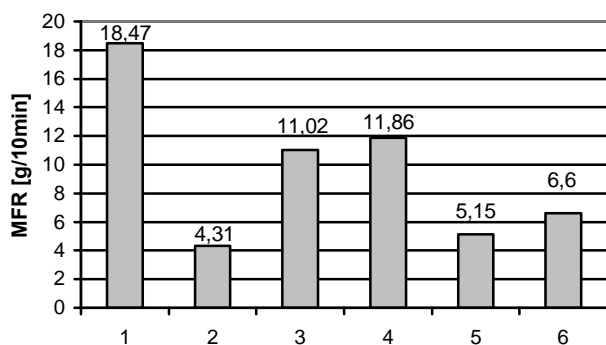
Wartości chłonności wody dla uzyskanych kompozytów zebrano w tabeli 1. Najniższą chłonność wody uzyskano dla mieszanin o dużej zawartości kompozytu PP. Przy zwiększaniu zawartości PWP w kompozytach następuje wzrost sorpcji wody.

TABELA 1. Sorpcja wody po 24 h

TABLE 1. Values of absorptivity of water after 24 h

Skład próbki	Masa m_0 g	Masa m_1 g	Masa pochłoniętej wody, g	Chłonność wody, %
PA	3,22353	3,27240	0,04887	1,516
PP	2,98345	2,98441	0,00096	0,032
PP 70% / [PA 98% / PWP 2%] 30%	2,73224	2,72452	0,00772	0,283
PP 70% / [PA 90% / PWP 10%] 30%	2,63413	2,64679	0,01266	0,480
PP 90% / [PA 98% / PWP 2%] 10%	2,72151	2,72266	0,00115	0,042
PP 90% / [PA 90% / PWP 10%] 10%	2,67448	2,67588	0,00014	0,052

Uzyskane tworzywa polimerowe charakteryzują się wzrostem wartości masowego wskaźnika płynięcia w stosunku do polipropylenu z dodatkiem bieli tytanowej (rys. 5).



Rys. 5. Wyniki badań MFR: 1. PA, 2. PP, 3. PP 70% / [PA 98% / PWP 2%] 30%, 4. PP 70% / [PA 90% / PWP 10%] 30%, 5. PP 90% / [PA 98% / PWP 2%] 10%, 6. PP 90% / [PA 90% / PWP 10%] 10%

Fig. 5. The results of investigations of MFR: PA, 2. PP, 3. PP 70% / [PA 98% / PWP 2%] 30%, 4. PP 70% / [PA 90% / PWP 10%] 30%, 5. PP 90% / [PA 98% / PWP 2%] 10%, 6. PP 90% / [PA 90% / PWP 10%] 10%

Zwiększenie zawartości PWP w kompozytach powoduje wzrost wskaźnika szybkości płynięcia. Porównując kompozyty mieszanin o tych samych procentowych zawartościach PWP, zauważamy, że przy wzroście zawartości kompozytu polipropylenu maleje wartość wskaźnika szybkości płynięcia.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania wskazują na możliwość wytworzenia kompozytów mieszanin polipropylenu z dodatkiem bieli tytanowej, poliamidu i wysokohydrofilowych polimerów, takich jak użyty do badań poliwinilopirrolidon o małej masie cząsteczkowej. Stwierdzono na podstawie wyników badań, iż mieszanie kompozytu PP z uprzednio przygotowaną mieszaniną PA6/PWP powoduje uzyskanie materiału polimerowego o podwyższonej elastyczności i stabilności właściwości sorpcyjnych. W tym przypadku PWP można uważać za kompatybilizator.

LITERATURA

- [1] Jurkowski B., Jurkowska B., Sporządzenie kompozycji polimerowych, WNT, Warszawa 1995.
- [2] 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.
- [3] Pięłowski J., Gancarz J., Właźlak M., Kammer H.W., Crystallization in Modified Blends of Polyamide and Polypropylene, Polymer 2000, 41, 6813-6824.
- [4] 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.
- [5] Jurkowska B., Jurkowski B., Mieszanie kompozycji polimerowych, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1991.
- [6] Koszkuł J., Materiały polimerowe, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999.
- [7] Sikora R., Tworzywa wielkocząsteczkowe, Rodzaje, właściwości i struktura, Politechnika Lubelska, Lublin 1991.
- [8] Łączyński B., Tworzywa wielkocząsteczkowe, Rodzaje i własności, WNT, Warszawa 1982.
- [9] Żuchowska D., Polimery konstrukcyjne, WNT, Warszawa 1995.
- [10] Koszkuł J., Polipropylen i jego kompozyty, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1997.
- [11] Sidielkowskaja F.P., Chimija N-winiłpirolidona i jego polimerów, Nauka, Moskwa 1970.

Recenzent

Tomasz Sterzyński