

Józef Koszkuł¹

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

KOMPOZYT MIESZANINY PA/PP I WŁÓKNA SZKLANEGO

Przedstawiono wybrane właściwości fizyczne (mechaniczne i cieplne) mieszaniny poliamidu 6 w ilości 50%, polipropylenu w ilości 50%, kompozytu tej mieszaniny z włóknem szklanym w ilości 30% mas. oraz podstawowych składników tej mieszaniny. Zaprezentowano też strukturę krystaliczną mieszaniny i kompozytu na podstawie obserwacji na mikroskopie skaningowym oraz dyfraktoście rentgenowskim. Ponadto podano wyniki badań skurczu przetwórczego wzdłużnego i poprzecznego badanego kompozytu po 24 godzinach, 30 dniach od czasu wtryskiwania próbek oraz po obróbce cieplnej (wygrzewaniu).

COMPOSITE OF GLASS FIBRE FILLED PA/PP COMPOUND

Selected physical properties (mechanical and thermal) of 50% polyamide 6 and 50% polypropylene compound the composite of this compound filled with 30% glass fibre and basic components of the compound have been presented. The structure of the compound and the composite obtained from scanning microscope and X-ray diffractometer observation have also been presented (Figs 1-4). Furthermore, the results of the lengthwise and crosswise shrinkage measurement of the composite 24 hours and 30 days after the injection moulding and annealing of specimens have been described (Figs 5, 6).

WSTĘP

Kompozyt, będący przedmiotem niniejszego opracowania, jest wytworzony z użyciem mieszaniny dwóch polimerów termoplastycznych, to jest poliamidu 6 (PA) i polipropylenu (PP). Są to polimery wzajemnie niemieszalne, dlatego do wytworzenia mieszaniny użyto kompatybilizatora w postaci Polibondu 3150 w ilości 2% [1] (polipropylen maleinowany). Udział kompatybilizatora w mieszaninie może wynosić od 1 do 5% [2-4].

Do badań wytworzono mieszaninę o jednakowej zawartości obydwu polimerów, to jest 50% (pomijając zawartość kompatybilizatora). Składniki mieszaniny mają różne właściwości mechaniczne oraz charakteryzują się też różną chłonnością wody (bardzo mała PP i bardzo duża PA).

Kompozyt o zawartości 30% włókna szklanego z osnową w postaci mieszaniny PA/PP wytworzono na wyłaczarce dwuślimakowej typu THEYSOHN TSK 75 N sterowanej komputerowo w firmie POLIMARKY w Rzeszowie. Włókno szklane o wyjściowej długości 6 mm i średnicy 10 µm pokryto silanem.

Dobrą jakość kompozytu uzyskuje się wówczas, gdy występuje duża adhezja między polimerem (w tym przypadku mieszanina) a napełniaczem. Jest to szczególnie istotne dla kompozytów z napełniaczami włóknistymi, których wytrzymałość mechaniczna jest kilkakrotnie większa od wytrzymałości samego polimeru.

Według A.P. Wilczyńskiego [5], kompozytem nazywa się materiał naturalny lub sztuczny, zawierający przynajmniej dwa różne składniki, wyraźnie od siebie

oddzielone i równomiernie wypełniające jego objętość, wytworzony w celu uzyskania określonych właściwości. Warunki te spełnia omawiany kompozyt.

W celu dokonania porównań właściwości mechanicznych wytworzono również próbki z tworzyw stanowiących podstawowe składniki mieszaniny. Próbki do badań wytworzono na wtryskarce ślimakowej firmy KRAUSS-MAFFEI typu KM 65 - 160 C1 sterowanej komputerowo.

Wygrzewanie próbek z PA przeprowadzono w temperaturze 170°C, próbek z PP w temperaturze 130°C, a próbek z mieszaniny w temperaturze 150°C. Szybkość wygrzewania wynosiła 0,015°C/s, czas wygrzewania 900 s na 1 mm grubości próbki, a szybkość chłodzenia 0,010°C/s [6].

Właściwości badanych próbek określono wg obowiązujących norm [7] na typowej aparaturze.

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE

Wybrane właściwości fizyczne polimerów wchodzących w skład mieszaniny, osnowy kompozytu w postaci mieszaniny PA/PP oraz kompozytu tej mieszaniny z włóknem szklanym o zawartości 30% mas. zestawiono w tabeli 1.

Właściwości fizyczne mieszaniny PA/PP stanowią na ogół wypadkową odpowiednich wartości dotyczących

¹ prof. dr hab. inż.

TABELA 1. Wybrane właściwości fizyczne
TABLE 1. Selected physical properties

Lp.	Właściwość	Badane tworzywo			
		PA 6	PP	Mieszanina PA/PP	Mieszanina + 30% włókna szklanego
1	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	51,0	34,0	41,0	97,5
	Wytrzymałość na rozciąganie po wygrzewaniu, MPa	71,0	41,0	58,0	104,8
2	Moduł Younga, MPa	1950,0	1080,0	1522,0	7738
	Moduł Younga po wygrzewaniu, MPa	3380,0	1250,0	1850,0	9202
3	Udarność z karbem wg Charpy'ego, kJ/m ²	4,8	12,6	7,2	8,7
	Udarność z karbem wg Charpy'ego po wygrzewaniu, kJ/m ²	3,4	10,0	5,5	6,5
4	Twardość (358 N), MPa	127,4	65,2	94,5	112,6
	Twardość (358 N) po wygrzewaniu, MPa	135,5	79,1	106,3	132,0
5	Temperatura mięknięcia wg Vicata (50 N), °C	197,8	121,5	153,5	170,5
	Temperatura mięknięcia wg Vicata (50 N) po wygrzewaniu, °C	210,5	130,0	163,0	183,5
6	Temperatura ugięcia pod obciążeniem (1,8 MPa), °C	90,4	61,2	78,2	128,6
	Temperatura ugięcia pod obciążeniem (1,8 MPa) po wygrzewaniu, °C	102,6	82,3	88,7	137,1

składników mieszaniny. To stwierdzenie dotyczy mieszaniny wytworzonej z zastosowaniem właściwych parametrów procesu technologicznego mieszania, opisanych szczegółowo w pracach [4, 8]. Natomiast właściwości fizyczne kompozytu mieszaniny z włóknem szklanym są zdecydowanie wyższe. Dodatkowa obróbka cieplna (wygrzewanie) wpływa na zmianę badanych właściwości w granicach do 20%. Na ogół następuje podwyższenie ich wartości z wyjątkiem udarności.

STRUKTURA KRystaliczna

Przykładowe wyniki obserwacji struktury mieszaniny PA/PP oraz kompozytu tej mieszaniny z włóknem szklanym uzyskane na mikroskopie skaningowym Jeol typ JSM - 5400 przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

Próbki w kształcie stożka ściętego o kącie wierzchołkowym 60° i powierzchni ścięcia wierzchołka

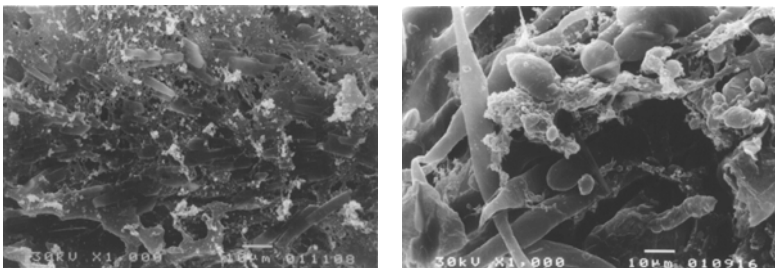
1 mm trawiono w ciągu 3÷4,5 godziny w kąpeli 20% roztworu kwasu siarkowego w temperaturze pokojowej. Po trawieniu próbki płukano i suszono, a następnie w celu uzyskania warstwy przewodzącej pokryto złotem na napylarce próżniowej typu NNV 20.

Obserwując strukturę mieszaniny na mikroskopie skaningowym zauważono przypominające włókna elementy struktury poliamidu oraz drobne, o prawie kulistej budowie elementy krystaliczne polipropylenu. Nie zauważono wyraźnego układu pasmowości struktury, której elementy można zauważyć tylko przy większym powiększeniu.

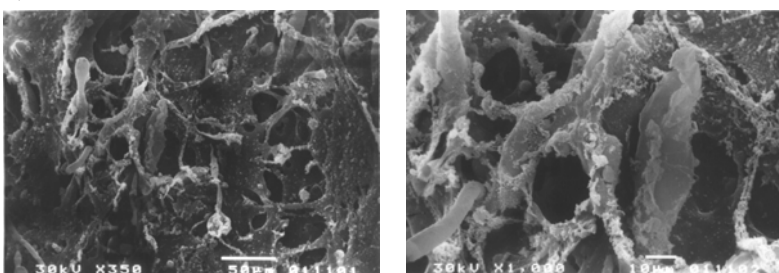
W obrazie mikroskopowym kompozytu mieszaniny PA/PP50% + 30% włókna szklanego są widoczne głównie włókna szklane. Dotyczy to zarówno próbek niewygrzewanych, jak i poddanych wygrzewaniu. Pomiedzy włóknami, jak i na włóknach widoczne są nalepione elementy struktury krystalicznej polimeru. Struktura kompozytu wykazuje różnice elementów struktury krystalicznej po wygrzewaniu w stosunku do struktury kompozytu przed wygrzewaniem. Przed wygrzewaniem zauważa się grupowanie elementów krystalicznych, a same elementy krystaliczne są na ogół mniejsze. Po wygrzewaniu nastąpił rozrost elementów struktury krystalicznej.

Zauważalna jest większa regularność struktury. Jest ona mniej zróżnicowana, zarówno co do wielkości, jak i kształtów elementów strukturalnych.

a)



b)



Rys. 1. Struktura mieszaniny PA50/PP50% przy powiększeniu 350 i 1000x: a) przed wygrzewaniem, b) po wygrzewaniu

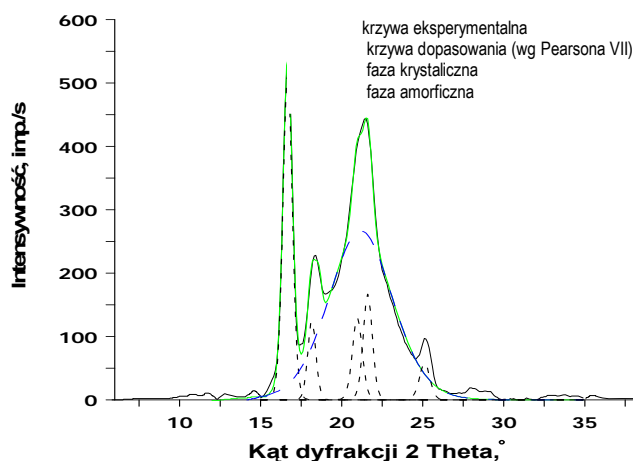
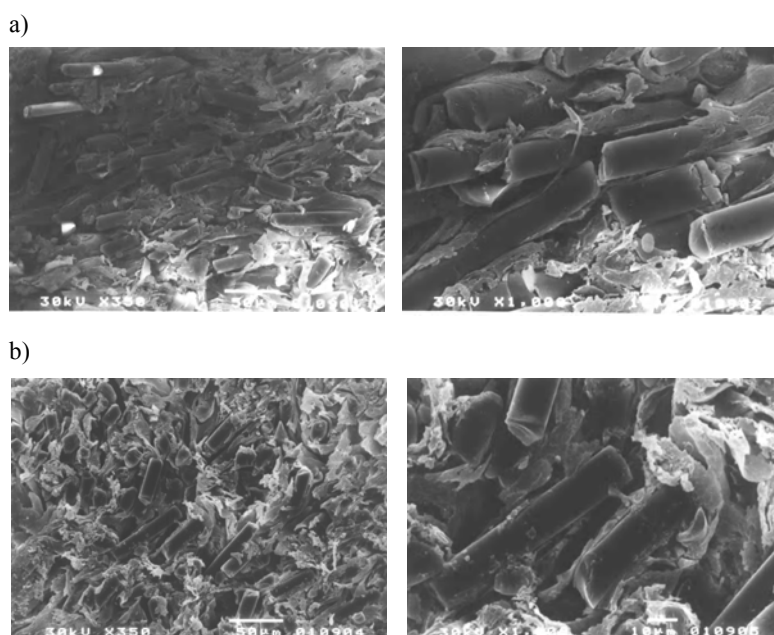
Fig. 1. Structure of PA50/PP50% blend (350 and 1000x): a) before annealing, b) after annealing

Wyrzewanie powoduje rozrost struktur krystalicznych, włóknista struktura poliamidu rozrasta się. Większe są też drobne elementy krystaliczne struktury polipropylenu. Nie wszystkie elementy strukturalne są tej samej wielkości, obok elementów dużych są też mniejsze.

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono przykładowe dyfraktogramy rentgenowskie mieszaniny i kompozytu tej mieszaniny o zawartości 30% włókna szklanego.

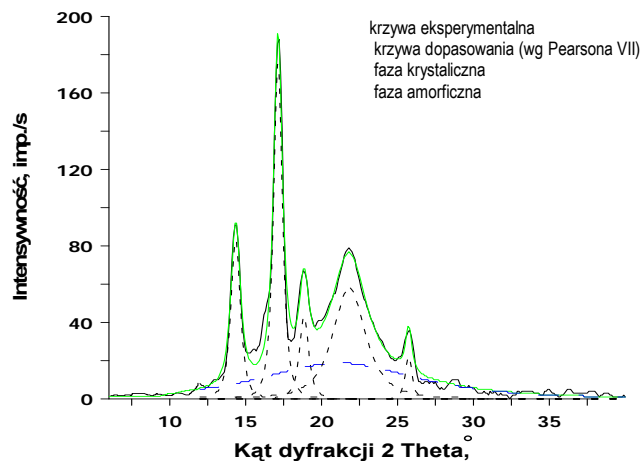
Rys. 2. Struktura kompozytu mieszaniny PA50/PP50% + 30% włókna szklanego przy powiększeniu 350x i 1000x: a) przed wygrzewaniem, b) po wygrzewaniu

Fig. 2. Structure of PA50/PP50% + 30% glass fibre composite (350 and 1000x): a) before annealing, b) after annealing



Rys. 3. Dyfraktogram rentgenowski mieszaniny PA50/PP50%

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of PA50/PP50% blend



Rys. 4. Dyfraktogram rentgenowski kompozytu mieszaniny PA50/PP50% + 30% włókna szklanego

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of PA50/PP50% + 30% glass fibre composite

TABELA 2. Wartości stopnia krystaliczności
TABLE 2. The degree of crystallinity

Lp.	Rodzaj próbek	Wartość stopnia krystaliczności dla poszczególnych tworzyw, %			
		PA 6	PP	Mieszana	Mieszana +30% włókna szklanego
1	Próbki wtryskiwane	37,0	72,0	41,0	40,1
2	Próbki dodatkowo wygrzewane	45,0	78,0	46,0	45,5

Badania rentgenograficzne przeprowadzono na dyfraktometrze SEIFERT typu XRD 300 T - T wyposażonym w komputer.

Dla próbek po obróbce cieplnej zaobserwowano większe wartości intensywności refleksów oraz niewielkie przesunięcie wartości kąta ugięcia 2θ dla niektórych refleksów.

Sposób obliczania stopnia krystaliczności przedstawiono w pracy [4]. Wartości stopnia krystaliczności zestawiono w tabeli 2.

BADANIE WPLYWU PARAMETRÓW PRZETWÓRSTWA NA SKURCZ PRZETWÓRCZY KOMPOZYTU

Zauważono, że skurcz przetwórczy tworzyw sztucznych zależy też od parametrów wtryskiwania. Postanowiono przeprowadzić badania w tym zakresie metodą wieloczynnikową. Do opracowania wyników badań wykorzystano model matematyczny w postaci wielomianu stopnia drugiego w postaci

$$F = b_{00} + b_{01}p_i + b_{02}t_j + b_{03}v_k + b_{11}p_i^2 + b_{22}t_j^2 + b_{33}v_k^2$$

gdzie:

F - badana funkcja,

p_i - ciśnienie wtryskiwania,

t_j - temperatura wtryskiwania,

v_k - prędkość wtryskiwania,

b_{xx} - współczynniki regresji.

Na podstawie badań wstępnych ustalono następujący zakres parametrów wtryskiwania:

- ciśnienie $p = x_1 = 70 \div 130$ MPa,
- temperatura $t = x_2 = 230 \div 300$ °C,
- prędkość $v = x_3 = 35 \div 120$ mm/s.

Ustalony wg planu ortogonalnego typu PS/DS - P: λ [9, 10] schemat realizacji prób zestawiono w tabeli 3. Wartość każdego parametru wtryskiwania ustalano na 5 poziomach.

TABELA 3. Schemat realizacji prób wtryskiwania

TABLE 3. The execution pattern of attempt at injection moulding

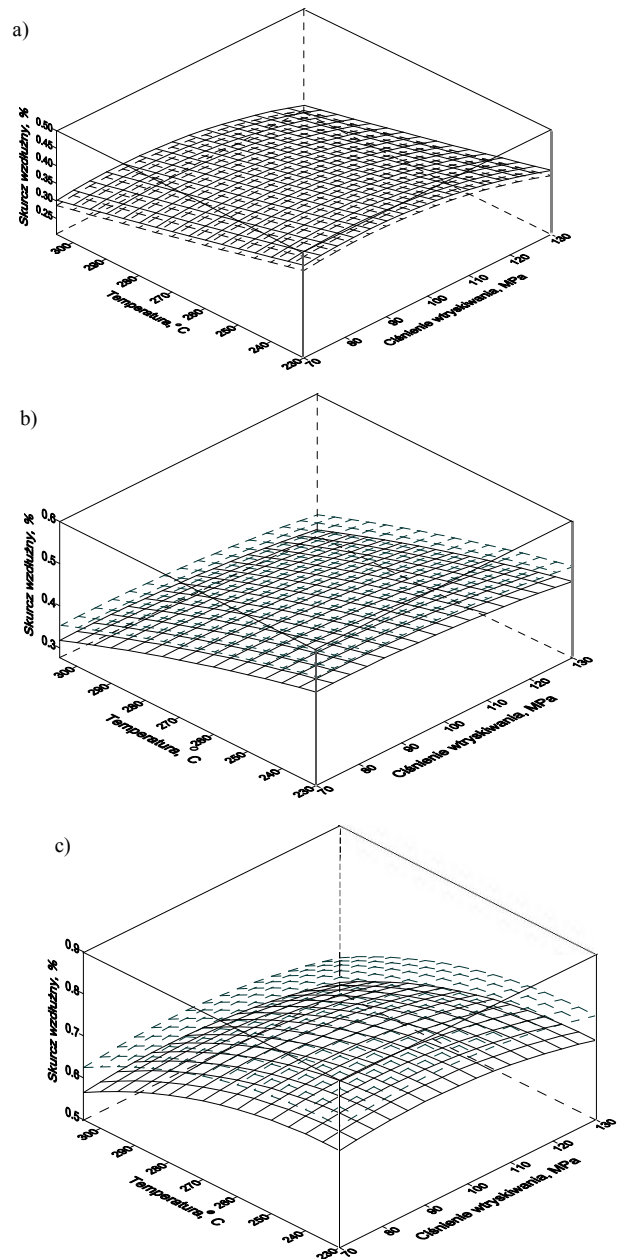
Lp.	Kolejność prób i parametry wtryskiwania					
	x_1	x_2	x_3	p , MPa	t , °C	v , m/s
1	-1	-1	-1	82	244	52
2	+1	-1	-1	118	244	52
3	-1	+1	-1	82	286	52
4	+1	+1	-1	118	286	52
5	-1	-1	+1	82	244	103
6	+1	-1	+1	118	244	103
7	-1	+1	+1	82	286	103
8	+1	+1	+1	118	286	103
9	$-\alpha$	0	0	70	265	77,5
10	$+\alpha$	0	0	130	265	77,5
11	0	$-\alpha$	0	100	230	77,5
12	0	$+\alpha$	0	100	300	77,5
13	0	0	$-\alpha$	100	265	35
14	0	0	$+\alpha$	100	265	120
15	0	0	0	100	265	77,5
16	0	0	0	100	265	77,5
17	0	0	0	100	265	77,5
18	0	0	0	100	265	77,5
19	0	0	0	100	265	77,5
20	0	0	0	100	265	77,5

Mierzono skurcz wzdłużny i poprzeczny na zalecanych próbkach w kształcie prostopadłościanu o wymiarach 60,66x60,79x2,15 mm. Próbkę wtryskiwano na wtryskarce typu KM 65 - 160 C1, a skurcz mierzone po 24 godzinach, po 30 dniach od czasu wtryskiwania oraz po obróbce cieplnej.

Przykładowe wyniki badań skurczu wzdłużnego zestawiono na rysunku 5, a na rysunku 6 w zakresie skurczu poprzecznego.

Analizując wykresy można stwierdzić, że decydujący wpływ na skurcz przetwórczy miało ciśnienie i temperatura wtryskiwania. Zaobserwowano także, że dla skurczu przetwórczego wzdłużnego decydującą rolę odgrywała temperatura wtryskiwania, a dla skurczu przetwórczego poprzecznego ciśnienie wtryskiwania. W

przypadku skurczu poprzecznego zauważono, że wzrost ciśnienia wtryskiwania powoduje większe zmniejszenie skurczu przetwórczego niż wzrost temperatury wtryskiwania. Natomiast w przypadku skurczu wzdłużnego występuje zjawisko odwrotne - wzrost temperatury wtryskiwania powoduje większy spadek skurczu niż wzrost ciśnienia wtryskiwania.



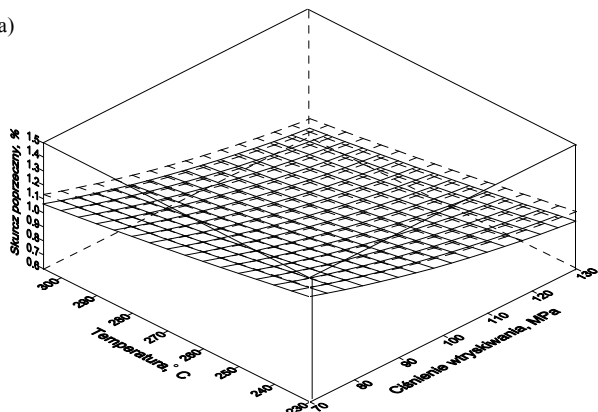
Rys. 5. Skurcz przetwórczy wzdłużny kompozytu PA50/PP50% + 30% włókna szklanego: a) po 24 godzinach od wtryskiwania, b) po 30 dniach od wtryskiwania, c) po obróbce cieplnej. Linia ciągła przy $v = 35$ mm/s, linia przerywana przy $v = 120$ mm/s

Fig. 5. Along shrinkage processing of PA50/PP50% + 30% glass fibre composite: a) after 24 hours, b) after 30 day, c) after annealing. Continuous line $v = 35$ mm/s, dashed line $v = 120$ mm/s

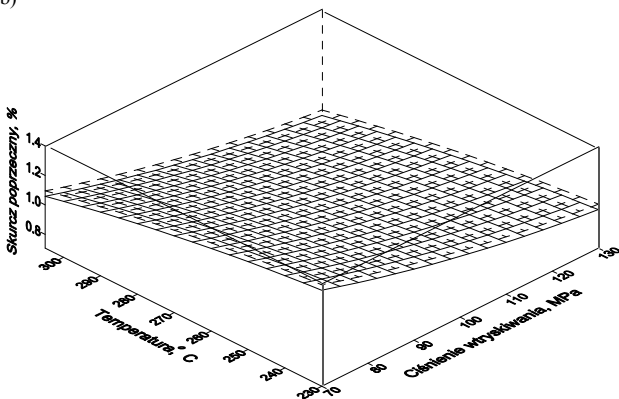
Prędkość wtryskiwania nie miała szczególnego wpływu na zmianę skurczu. Jednak tutaj też zaobser-

wowano pewną zależność - w przypadku skurczu

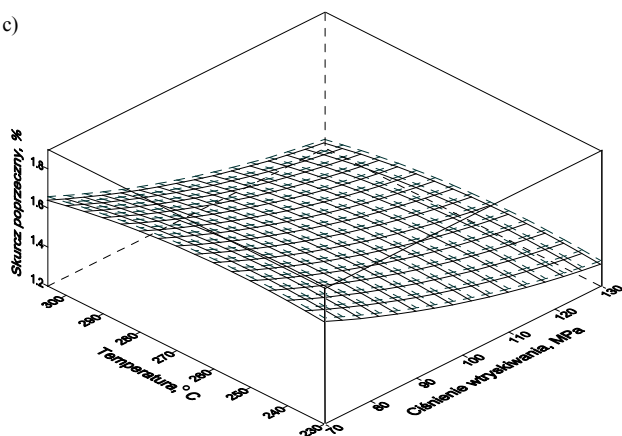
a)



b)



c)



Rys. 6. Skurcz przetwórczy poprzeczny kompozytu PA50/PP50% + 30% włókna szklanego: a) po 24 godzinach od wtryskiwania, b) po 30 dniach od wtryskiwania, c) po obróbce cieplnej. Linia ciągła przy $v = 35$ mm/s, linia przerywana przy $v = 120$ mm/s

Fig. 6. Transverse shrinkage processing of PA50/PP50% + 30% glass fibre composite: a) after 24 hours, b) after 30 day, c) after annealing. Continuous line $v = 35$ mm/s, dashed line $v = 120$ mm/s

wzdłużnego wzrost prędkości wtryskiwania powodował wzrost skurczu przetwórczego; natomiast przy skurczu

poprzecznym nastąpił przypadek odwrotny, czyli spadek skurczu przetwórczego.

WNIOSKI

Właściwości fizyczne mieszaniny PA/PP stanowią na ogół wypadkową odpowiednich wartości składników mieszaniny. Natomiast właściwości fizyczne kompozytu mieszaniny z włóknem szklanym są zdecydowanie wyższe. Dodatkowa obróbka cieplna w postaci wygrzewania wpływa na zmianę badanych właściwości o około 20%. Na ogół następuje zwiększenie ich wartości. Analizując wartości stopnia krystaliczności zauważa się, że wygrzewanie ma wpływ na zwiększenie udziału fazy krystalicznej. Z przedstawionych badań wynika, iż parametry wtryskiwania mają wpływ na skurcz przetwórczy. Wzrost temperatury wtryskiwania i ciśnienia wtryskiwania powoduje spadek skurczu przetwórczego.

LITERATURA

- [1] Gnatowski A., Badania wybranych właściwości fizycznych i przetwórczych oraz struktury mieszanin PA/PP, Rozprawa doktorska. Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2000.
- [2] Sikora R., Tworzywa wielkocząsteczkowe, Rodzaje, właściwości i struktura, Politechnika Lubelska, Lublin 1991.
- [3] Żuchowska D., Polimery konstrukcyjne, WNT, Warszawa 1995.
- [4] Koszkuł J., Materiały polimerowe, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999.
- [5] Wilczyński A.P., Polimerowe kompozyty włókniste, WNT, Warszawa 1996.
- [6] Koszkuł J., Polipropylen i jego kompozyty, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1997.
- [7] Koszkuł J., Materiały niemetalowe, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1995.
- [8] Jurkowski B., Wstęp do nanotechnologii sporządzania kompozycji polimerowych, (w:) Kompozyty i kompozycje polimerowe, Politechnika Szczecińska, Szczecin 1998, 51-60.
- [9] Polański Z., Metody optymalizacji w technologii maszyn, WNT, Warszawa 1977.
- [10] Koszkuł J., Kompozyty poliamidu 6 z włóknem szklanym, Kompozyty (Composites) 2001, 1, 2, 159-162.

Recenzent
Izabella Hyla