https://doi.org/10.62753/ctp.2002.22.3.3

Anna Banasiak[1], Tomasz Sterzyński[2]
Akademia Techniczno-Rolnicza, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH PE + TALK

Właściwości mechaniczne i przetwórcze kompozytów polimerowych mogą być w pewnym przedziale regulowane poprzez odpowiedni dobór ich składu. Zwiększenie zawartości napełniacza powoduje obniżenie skurczu przetwórczego, wzrost modułu sprężystości wzdłużnej Younga, prawie stałą wartość granicy plastyczności oraz zmniejszenie wydłużenia względnego przy zerwaniu i wydłużenia względnego przy maksymalnym naprężeniu.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF PE + TALC POLYMERIC COMPOSITES

The influence of mineral filler on the mechanical properties like Young's modulus, yield strength and shrinkage of polyethylene has been investigated. Low density polyethylene (FABS 23-D022) was used as matrix polymer; for the characteristics see Table 1. Talc as modifying additive (the properties of the filler are shown in Table 2) was dispersed in the polymer matrix. The mixture of polyethylene with talc was homogenised by use of Brabender kneader where the master batch procedure was applied. Consequently, the blends of LDPE with talc as filler, in the composition range between 0.1 and 10 wt.%, were compounded by means of an molten extrusion mixing, using an extruder FAIREX with screw dimensions $\phi = 35$, L/D = 24. To assure a sufficient homogenisation quality of the blends, e.g. a good dispersion of the filler in the LDPE matrix, a double extrusion process was applied for all compositions. Thus, the samples for mechanical tensile tests, with thickness of 3 and 1 mm, were produced by injection moulding using an ARBURG 1300 kN.

The longitudinal shrinkage of the injection moulded samples was determined using the length of the mould cave as a basic value. The tensile tests, according to the PN-81/C-89034, were performed using a TIRA Test 2200 universal tensile machine. The measurements of the mechanical properties were realised for samples with various thickness (3 and 1 mm, respectively) as well with different talc - content, between 0 and 10 wt.% (Figs 3 to 5).

Significantly higher shrinkage values for samples with thickness of 3 mm, in comparison with 1 mm samples, was noted. In both cases a decrease of shrinkage first for a higher talc concentration was observed (Fig. 1). It was also found that the difference between shrinkage values, for both investigated samples thickness, is strongly related to the talc content (Fig. 2).

The addition of the mineral filler to the polyethylene matrix results in a certain decrease of the yield strength, as shown in Figure 3. On the contrary an increase of the Young's modulus (Fig. 4) for higher talc content in the LDPE matrix was noted. In Figure 5 the variation, both of elongation at break and elongation at yield point, of the polyethylene, as a function of the talc content, is presented. As expected, the talc modification of the polyethylene matrix leads to brittle behaviour of the samples, effect specially visible for a higher talc content. The tensile elongation of samples with 1 mm thickness is significantly lower, in all cases, comparing with that of thickness of 3 mm.

The changes of the mechanical properties, of talc modified LDPE, may depend on the interaction between the matrix and the dispersed phase but also may result directly from the processing induced structure modification. Especially, the load bearing effect of talc particles with a plate- like structure and an interfacial bonding existing between the matrix and filler should be considered.

WSTĘP

Mieszaniny lub kompozyty polimerowe stanowią stosunkowo nową grupę materiałów, które stosuje się wówczas, gdy dąży się do uzyskania określonych właściwości i zastosowań materiałów polimerowych. W literaturze stosuje się takie pojęcia, jak: blendy polimerowe, mieszaniny polimerowe, kompozyty polimerowe, stopy (odpowiedniki z języka angielskiego: blends, mixtures, composite materials) [1, 2].

Większość polimerów jest wzajemnie termodynamicznie niemieszalna, tworząc w stanie stopionym układ wielofazowy, którego struktura zależy między innymi od oddziaływań międzycząsteczkowych, składu mieszaniny oraz właściwości reologicznych składników. Dla uzyskania stabilnych właściwości mieszanin faza rozproszona musi być równomiernie zdyspergowana w matrycy układu (faza ciągła), a także uzyskana powinna być wystarczająca adhezja między fazami [3].

W mieszaninach polimerowych z reguły cząstki napełniaczy proszkowych stanowią zdyspergowaną fazę, a ciągłą fazę stanowi matryca polimerowa [4]. W kształtowaniu wszystkich właściwości tego typu mieszanin ważną rolę odgrywają oddziaływania pomiędzy matrycą polimerową a napełniaczem. W polimerycznej matrycy charakterystyka napełniacza, a więc rozkład wymiarów ziaren, wielkość powierzchni aktywnej, stopień rozdrobnienia, a także stosunek długości ziarna do jego średnicy wpływają na właściwości koń-

[1] mgr inż., [2] dr hab. inż.

cowego produktu [5-7]. Z bogatej literatury [6, 8-10] znane są różne układy mieszanin zawierających polimer jako fazę ciągłą oraz napełniacz proszkowy jako fazę rozproszoną. W niektórych przypadkach, a w szczególności przy niewielkich stężeniach napełniaczy proszkowych mogą one odgrywać role heterogenicznego nukleanta fazy krystalicznej polimeru [6, 10, 11]. Opierając się na badaniach metodą dyfrakcji rentgenowskiej próbek poliolefin z heterogenicznymi nukleantami, takimi jak np. talk, kalcyt oraz mika, stwierdzono, że najlepszym nukleantem ze względu na swoją płytkową budowę jest talk [6].

Talk jest krystaliczną formą krzemianu magnezu o następującym wzorze chemicznym: $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$. Dwie płaszczyzny SiO_4^{4-} przełożone są jedną płaszczyz- ną $Mg(OH)_2$. Pomiędzy nimi występują słabe siły Van der Waalsa. Powierzchnia talku nie zawiera grup OH^- lub aktywnych jonów jest więc hydrofobowa i obojętna chemicznie. Ze względu na hydrofobowy charakter talk bardzo łatwo rozprasza się w polimerach, np. w PP, PE. Talk jest miękkim minerałem, podatnym na rozłupywanie. Cechuje się najniższą twardością w skali twardości Mohsa, jest tłusty w dotyku, działa antystatycznie i antyadhezyjnie [1, 2].

Celem przedstawionych badań było określenie wpływu talku na właściwości wytrzymałościowe napełnionego polimeru (LDPE), a w szczególności określenie podstawowych wskaźników wytrzymałościowych oraz ich zmian w kształtkach wtryskiwanych o różnej grubości, a także próba wyjaśnienia obserwowanych zjawisk na podstawie analizy układu matryca-napełniacz oraz analizy oddziaływania czynników przetwórczych.

BADANIA

Materiały

Do badań stosowano polietylen małej gęstości LDPE Malen E typ FABS 23-D022 (MZRiP Płock (tab. 1)).

TABELA 1. **Charakterystyka LDPE FABS 23-D022 [12]**
TABLE 1. **Characteristics of polyethylene FABS 23-D022**

MFR, g/10 min 190°C; 2,16kg	Gęstość g/cm^3	Granica plastyczności MPa	Naprężenie zrywające MPa	Wydłużenie przy zerwaniu %	Temperatura mięknienia wg Vicata, °C
1,6÷2,5	0,92	12	14	600	96

TABELA 2. **Charakterystyka talku NAINTSCH A 20 Luzenac [13]**
TABLE 2. **Characteristics of talc NAINTSCH A 20 Luzenac**

Gęstość g/cm^3	Gęstość nasypowa	Twardość Mohsa	pH	Powierzchnia BET, m^2/g	Rozmiar cząstek,
	g/cm^3				μm
2,78	0,33	1	9,0	6,5	d50 3,3 d95 9,4

Jako dodatek modyfikujący zastosowano talk NAINTSCH A 20, produkowany przez firmę Luzenac (tab. 2).

Przygotowanie próbek

Wykonanie mieszanin

Koncentrat (master batch) polietylenu z talkiem przygotowano w gniotowniku plastografometru Brabendera o pojemności komory wynoszącej 50 cm^3, przy szybkości obrotowej mieszadeł 28 obr/min, czas mieszania wynosił 5 min, a temperatura komory 135°C. Do uplastycznionego w komorze gniotownika polietylenu dodano talku. Otrzymane kompozyty z zawartością 20% wag. talku sprasowano na prasie hydraulicznej, stosując następujące parametry prasowania: ciśnienie 20 MPa, temperatura 225°C, czas 5 min.

Otrzymane wypraski koncentratu zgranulowano i wymieszano z granulatem LDPE, otrzymując następujące stężenia talku w kompozycie: 0,1% wag., 1% wag. i 10% wag. W celu ujednorodnienia otrzymane kompozyty oraz polietylen (jako wzorzec) wytłoczono dwukrotnie przy użyciu wytłaczarki FAIREX o wymiarach ślimaka $\phi = 35$, $L/D = 24$, stosując następujące warunki wytłaczania: temperatura strefy zasilania 123°C, temperatura strefy sprężania 142°C, temperatura strefy dozowania 150°C, temperatura głowicy 150°C. Otrzymane wytłoczone materiały poddawano każdorazowo granulowaniu.

Wtryskiwanie

Wtryskiwanie ujednorodnionego w trakcie dwukrotnego wytłaczania granulatu wykonano na wtryskarce ARBURG 1300 kN (POLFORM - Nowy Tomyśl), stosując następujące parametry procesu: prędkość wtrysku 30 cm/s, temperatura wtrysku 185°C, ciśnienie docisku 42 MPa, czas docisku 7,5 s, temperatura formy ok. 15°C.

Do badań stosowano doświadczalną dwugniazdową formę wtryskową, pozwalającą na jednoczesne uzyskiwanie dwóch znormalizowanych wiosełek odpowiednio o grubości 1 i 3 mm.

Skurcz przetwórczy

Skurcz przetwórczy określono wg DIN 53 464 i DIN 16 901 (ISO 2577) i wyrażono jako procentową różnicę między wymiarami zimnego gniazda formy a wymiarami uformowanej w niej wypraski [14, 15]. Wymiary gniazda formy dla próbki wytrzymałościowej o grubości 1 mm wynoszą: $l_0 = 115$ mm, $b_0 = 6{,}02$ mm; dla próbki o grubości 3 mm: $l_0 = 115$ mm, $b_0 = 6{,}02$ mm. Skurcz wzdłużny obliczono ze wzoru

$$S_l = \frac{l_0 - l}{l_0} \cdot 100\% \qquad (1)$$

gdzie: l_0 - długość gniazda formy, mm, l - długość kształtki, mm, S_l - skurcz wzdłużny, %.

Badania właściwości mechanicznych

Badanie właściwości mechanicznych w próbie statycznego rozciągania jednoosiowego wykonano zgodnie z normą PN-81/C-89034 [16] z użyciem maszyny wytrzymałościowej TIRA Test 2200. Próby wykonano w temperaturze 20±1°C, przy rozciąganiu z prędkością 30 mm/min.

Na podstawie przeprowadzonych badań wytrzymałościowych wyznaczono zależności:
- wydłużenie względne przy zerwaniu (ε_r) w funkcji procentowej zawartości talku,
- wydłużenie względne na granicy plastyczności (ε_{pl}) w funkcji procentowej zawartości talku,
- granicę plastyczności (σ_{pl}) w funkcji procentowej zawartości talku,
- naprężenie przy zerwaniu (σ_B) w funkcji procentowej zawartości talku oraz
- moduł Younga (E) w funkcji procentowej zawartości talku.

Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunkach 3-5.

ZESTAWIENIE I ANALIZA WYNIKÓW

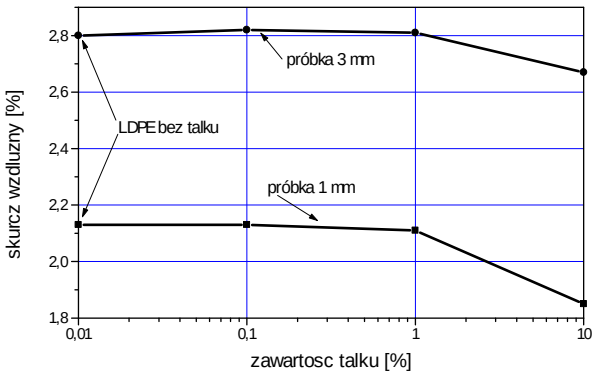
Skurcz przetwórczy

Od wypraski wtryskowej oczekuje się, aby po wytworzeniu miała takie wymiary, jakich wymaga jej funkcja z uwzględnieniem określonych tolerancji [4]. W wyniku działania skurczu przetwórczego wymiary kształtek z polietylenu są mniejsze niż wymiary gniazd. Spowodowane jest to skurczem tworzywa przy ochładzaniu i dodatkowym zmniejszeniem objętości wskutek krystalizacji. Dla uzyskania stabilności wymiarów ważny jest także skurcz wtórny, który ustala się w temperaturze pokojowej w ciągu bardzo długiego czasu. Może być on przyspieszony poprzez składowanie w podwyższonej temperaturze. Skurcz przetwórczy określono jako procentową różnicę między wymiarami zimnego gniazda formy a wymiarami uformowanej w niej wypraski [14, 15].

W podanych wynikach pominięto wartości skurczu poprzecznego, ponieważ jego niewielkie wartości pomiarowe obarczone są dużym błędem.

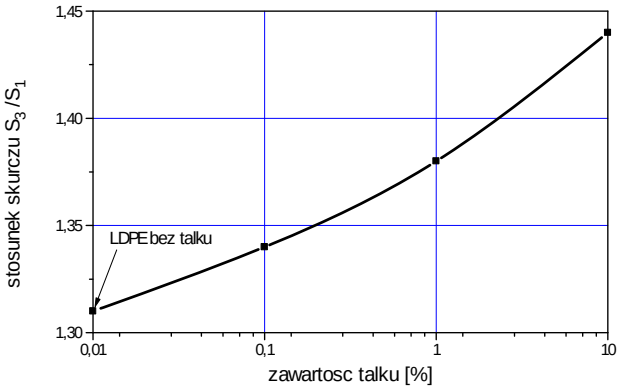
Z obserwacji zależności skurczu wzdłużnego od zawartości talku w kompozycie (rys. 1) wynika, że dopiero dla zawartości tego modyfikatora wynoszącej 10% obserwuje się obniżenie wartości skurczu, a więc typowe oddziaływanie napełniacza w polimerze krystalicznym. Ponadto skurcz wzdłużny dla próbek o grubości 3 mm jest każdorazowo o ok. 25% większy niż dla próbek o grubości 1 mm.

Na rysunku 2 pokazano zależność skurczu względnego, obliczonego jako iloraz każdorazowej wartości skurczu dla próbek o grubości 3 i 1 mm, w funkcji zawartości talku. Taki sposób przedstawiania zależności pozwala ocenić względne zmiany zjawiska skurczu dla wyrobów o różnych grubościach, wtryskiwanych do jednej formy wtryskowej, a więc przy stałych parametrach przetwórczych.



Rys. 1. Zależność skurczu wzdłużnego od zawartości talku w kompozycie dla próbek o grubości 1 i 3 mm

Fig. 1. Longitudinal shrinkage as a function of the talc content for two various sample thickness 1and 3 mm



Rys. 2. Zależność skurczu względnego (S_3/S_1) od zawartości talku w kompozycie dla próbek o grubości 1 i 3 mm

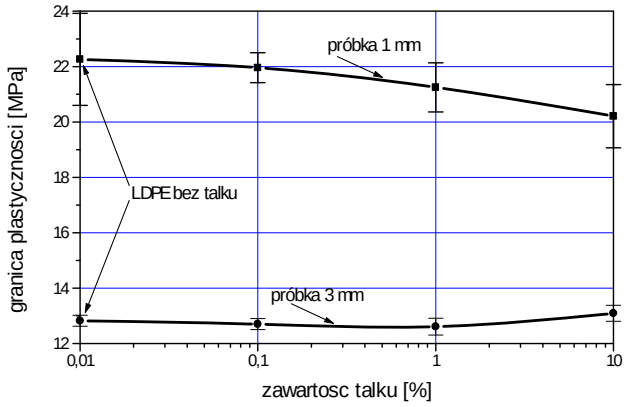
Fig. 2. Dependence of the relative shrinkage value (ratio between shrinkage for 3 and 1 mm sample) on the talc content in composites

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości talku wzrasta wartość skurczu względnego (stosunek skurczu próbek o grubości 3 mm do próbek o grubości 1 mm).

Możliwa interpretacja obserwowanych zjawisk to: tworzenie stanu orientacji makrocząsteczkowej zależnego od grubości wypraski (rozkładu prędkości przepływu) podczas wypełniania gniazda formy, niejednorodność ciśnienia docisku w obu gniazdach i/lub szybsze chłodzenie próbek o mniejszej grubości powodujące zamrożenie wymiarów, a więc ograniczenie skurczu liniowego.

Badania mechaniczne

Stwierdzono (rys. 3), że naprężenie na granicy plastyczności dla próbek o grubości 1 mm przyjmuje wartości dwukrotnie większe niż dla próbek o grubości 3 mm, przy czym wartość ta w nieznacznym stopniu jest uzależniona od zawartości talku w kompozycie.

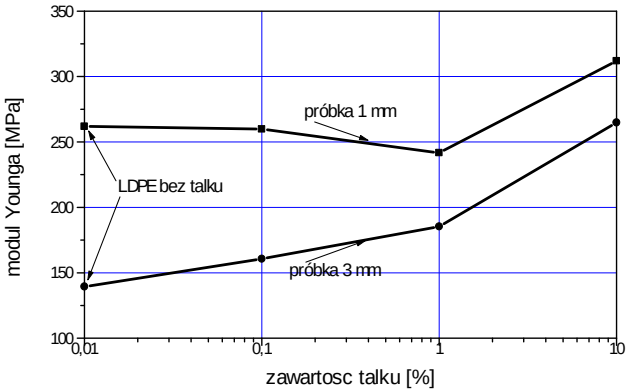


Rys. 3. Zależność naprężenia na granicy plastyczności od zawartości talku w kompozycie dla próbek o grubości 1 i 3 mm

Fig. 3. Yield stress as a function of talc content for samples with thickness of 1 and 3 mm

Przedstawiona na rysunku 3 zależność naprężenia na granicy plastyczności od zawartości talku, dla próbek wtryskiwanych o różnej grubości, może świadczyć o prawdopodobnym zróżnicowaniu orientacji makrocząsteczkowej, jaka powstaje w wyniku procesu przetwórstwa. Wyższe wartości naprężenia dla próbek o grubości 1 mm mogą wskazywać na większy stopień orientacji, jako wynik oddziaływań naprężeń stycznych podczas przepływu w stanie stopionym, w chwili wypełniania gniazda formy.

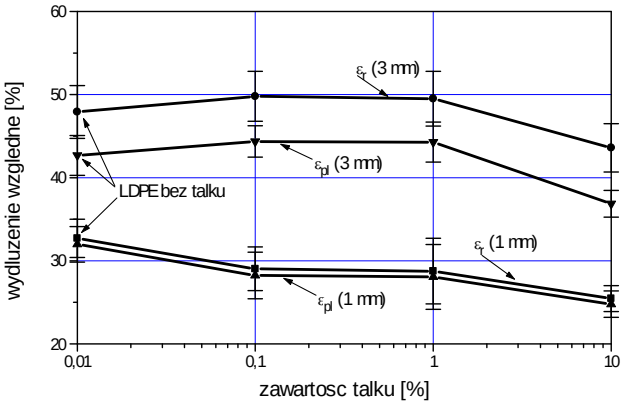
Podobne wnioski można wysunąć z obserwacji przebiegu modułu sprężystości wzdłużnej Younga w funkcji zawartości talku [17], dla próbek o różnej grubości (rys. 4). W naszych badaniach zaobserwowano prawie dwukrotny wzrost modułu przy obniżeniu grubości próbek, przy czym różnica wartości modułu dla obu badanych grubości maleje ze wzrostem zawartości talku.



Rys. 4. Zależność modułu Younga od zawartości talku w kompozycie dla próbek o grubości 1 i 3 mm

Fig. 4. Dependence of the Young's modulus on the talc content for samples with thickness of 1 and 3 mm

Na rysunku 5 przedstawiono przebieg odkształcenia na granicy plastyczności oraz przy zerwaniu w funkcji zawartości talku w mieszaninach. Stwierdzono, że próbka, w której wynikiem procesu przetwórstwa jest prawdopodobnie wyższy stan orientacji (1 mm), ulega znacznie mniejszym wydłużeniom przy zerwaniu (rys. 5).



Rys. 5. Zależność wydłużenia względnego przy zerwaniu i na granicy plastyczności od zawartości talku dla próbek o grubości 1 i 3 mm

Fig. 5. Dependence of elongation at break and elongation at yield point on the talc content for samples with thickness of 1 and 3 mm

Rozpatrując odpowiednie wydłużenia na granicy plastyczności (ε_{pl}) oraz wydłużenia przy zerwaniu (ε_r), zauważa się każdorazowo większą odkształcalność dla próbek o grubości 3 mm, przy czym wzrost ten waha się w granicach ok. 25÷30%. Ponadto można stwierdzić, że monotoniczność zmian właściwości mechanicznych świadczy o jednorodności rozprowadzenia fazy zdyspergowanej (talku) w matrycy polimerowej.

WNIOSKI

Przedstawione wyniki badań skurczu i właściwości mechanicznych kompozytów pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1) dodatek 10% talku poprawia stabilność wymiarową kształtek,
2) wraz ze wzrostem zawartości talku obserwujemy wzrost wartości granicy plastyczności i modułu wzdłużnego Younga, a więc wzmocnienie materiału,
3) właściwości mechaniczne zależą również od grubości wtryskiwanych próbek, a więc prawdopodobnie od stanu orientacji makrocząsteczkowej będącej wynikiem procesu przetwórczego.

Podsumowując wyniki badań można również stwierdzić, że podczas wytwarzania w procesie wtryskiwania próbek o zróżnicowanej grubości mamy do czynienia

z superpozycją oddziaływań zróżnicowanych szybkości chłodzenia oraz różnych naprężeń stycznych w przepływie. Prowadzi to w efekcie do modyfikacji strukturalnej polietylenu i jego orientacji, czego wynikiem jest istotne zróżnicowanie skurczu i właściwości mechanicznych.

Pracę wykonano w ramach grantu KBN 1173/T08/2001/20.

LITERATURA

[1] Hornsby P.R., Mineral Fillers in Thermoplastics: Rheology, Compounding and Processing of Filled Thermpolastics, Advances in Polymer Science 1999, 139, 155-217.
[2] Rothon R.N., Mineral Fillers in Thermoplastics: Filler Manufacture and Characterisation, Advances in Polymer Science 1999, 139, 67-107.
[3] Szlezyngier W., Tworzywa sztuczne, Rzeszów 1999, T. 3.
[4] Saechtling, Tworzywa sztuczne, WNT, Warszawa 2000.
[5] Norton D.R., Keller A., Polymer 1996, 26, 704.
[6] Alonso M., Velasco J.I., J.S. de Saja, Eur. Polym. J. 1997, 33, 3, 255-262.
[7] Piórkowska R., Zieliński W., Polimery 1997, 42, 5, 331-336.
[8] Sole B.M., Ball A., Trybology International 1996, 29, 6, 457-465.
[9] Chang Ho Suh, With J.L., J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1996, 62, 175-206.
[10] Sterzyński T., Polimery 2000, 45, 11-12, 786-791.
[11] Sterzyński T., Calo P., Lambla M., Thomas M., Polymer Engineering and Science 1997, 37, 12, 1917-1927.
[12] Materiały reklamowe firmy MZRiP Płock.
[13] Materiały reklamowe firmy Luzenac.
[14] DIN 53 464.
[15] DIN 16 901 (ISO 2577).
[16] PN-68/C-89034.
[17] Tjong S.C, R.K.Y. Li, Journal of Vinyl & Additive Technology 1997, 3, 89-95.

Recenzent
Józef Koszkul