https://doi.org/10.62753/ctp.2001.11.2.2

Marek Linek[1]
Politechnika Łódzka, Filia w Bielsku Białej, Instytut Włókienniczy, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko Biała
Adam Tarniowy[2]
OBR Kauczuków i Tworzyw Winylowych, ul. Chemików 1, 32-600 Oświęcim

WŁÓKNA MIESZANKOWE TYPU POLIPROPYLEN-KAUCZUK BUTADIENOWO-AKRYLONITRYLOWY - OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI

W pracy przedstawiono wyniki badań nad modyfikacją włókien polipropylenowych przez wprowadzenie do polipropylenu dodatku kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego w postaci proszku. Dokonano oceny wybranych właściwości mechanicznych otrzymanych włókien mieszankowych. Na podstawie doświadczalnych krzywych relaksacji naprężeń wyznaczono parametry uogólnionego modelu Maxwella, dobrze opisującego cechy reologiczne tworzywa mieszanki i pokazano wpływ dodatku kauczuku na ich zmiany.

THE MIXTURE FIBRES OF THE POLYPROPYLENE-BUTADIETE-ACRYLONITRILE RUBBER TYPE - OBTAINING AND PROPERTIES

The application of rubber powders is the promising way to simplification of manufacture of composites containing elastomers. This work presents the results of modification of polypropylene fibers by the addition of the powdered butadiene--acrylonitrile rubber. Powdered rubber was obtained by precipitation method. The preparation details as well as the morphology of modified fibers have been shown. The influence of the rubber additive on generalised Maxwell model parameters (Figs. 4-6), calculated based on relaxation tests and results of strength tests (Tab. 1) for polymer blend fibers have been presented.

WPROWADZENIE

Polipropylen należy do grupy powszechnie stosowanych tworzyw termoplastycznych. Gama zastosowań PP jest bardzo szeroka, od bardzo rozwiniętej gałęzi opakowań (folie, pojemniki) poprzez motoryzację (zderzaki, elementy wyposażenia wnętrz) do mebli ogrodowych. Jednym z większych odbiorców polipropylenu jest przemysł włókienniczy, włókna polipropylenowe stanowią około 12% ogólnej ilości produkowanych włókien syntetycznych [1, 2].

Ponieważ właściwości czystego polipropylenu nie zawsze w pełni spełniają oczekiwania i wymagania odbiorców (użytkowników), zatem konieczne jest dokonywanie pewnych modyfikacji materiału tak, aby gotowy wyrób posiadał założone właściwości.

Jednym ze sposobów modyfikacji jest projektowanie układów złożonych (kompozytów), w których polipropylen (termoplast) tworzy fazę ciągłą, a zdyspergowany w matrycy polimerowej napełniacz (modyfikator) powoduje zmianę określonych właściwości. Tradycyjnie stosowane napełniacze to włókna (np. węglowe, szklane) bądź proszki nieorganiczne. W przypadku gdy napełniaczem jest inny polimer (najczęściej elastomer), wówczas zmodyfikowany układ nazywany jest kompozycją lub mieszaniną (*ang. blend*).

Wprowadzenie do matrycy polipropylenowej kauczuku może spowodować poprawę jego elastyczności, udarności i odporności na pękanie szczególnie w obniżonych temperaturach. W przypadku gdy wprowadzanym elastomerem będzie kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (NBR), dodatkowo można się spodziewać po gotowym wyrobie zwiększonej odporności na działanie olejów i rozpuszczalników organicznych.

Ponieważ układ polipropylen-kauczuk butadienowo--akrylonitrylowy należy do termodynamicznie niemieszalnych, zatem uzyskany w wyniku mieszania układ jest heterofazowy. W takim wypadku szczególnie istotny jest stopień (sposób) zdyspergowania kauczuku w PP oraz rodzaj oddziaływań na granicy faz elastomer--termoplast.

Autorzy pracy podjęli się dosyć trudnego zadania, mianowicie otrzymania włókien mieszankowych typu PP/NBR. Ten rodzaj wyrobu wymaga szczególnie dobrego rozdrobnienia fazy elastomerowej. W prezentowanych dotychczas pracach wysoki stopień zdyspergowania elastomeru uzyskiwano poprzez wielokrotne i długotrwałe mieszanie polimerów w zamkniętych mikserach bądź też na walcach - tego typu proces może sprzyjać degradacji polimeru. W pracy do otrzymywania

[1] dr, [2] dr inż.

włókien mieszankowych zastosowano kauczuk w formie proszkowej, dzięki temu możliwe było wstępne zdyspergowanie elastomeru poprzez przygotowanie przedmieszki (tzw. dry blendu).

Dla wykorzystania kompozytu polimerowego jako materiału konstrukcyjnego bardzo istotnym zagadnieniem jest zachowanie się kompozytu pod wpływem naprężeń (obciążeń). Polimery tylko w nielicznych przypadkach można traktować jako ciała zbliżone do ciał idealnie sprężystych, jednocześnie nawet w stanie stopionym (płynnym) znacznie odbiegają od własności cieczy idealnych (newtonowskich). Do analizy zachowania się polimerów pod wpływem naprężeń w funkcji czasu konstruuje się więc modele, które odzwierciedlają z dużą dokładnością rzeczywiste reakcje polimerów na działanie sił zewnętrznych. Modele oparte są na kombinacji elementów prostych - sprężyny i tłumika - w taki sposób, aby suma elementów reprezentowała zarówno właściwości sprężyste, jak i właściwości płynięcia rozpatrywanego polimeru. W pracy przedstawiono model reologiczny włókien o różnym stopniu napełnienia kauczukiem butadienowo-akrylonitrylowym.

WARUNKI OTRZYMYWANIA WŁÓKIEN MIESZANKOWYCH

Materiały

Do otrzymywania włókien mieszankowych stosowano (izotaktyczny) polipropylen włóknotwórczy Mosten produkcji czeskiej oraz kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy o zawartości związanego akrylonitrylu 33% w formie proszkowej. Formę proszkową kauczuku uzyskiwano metodą koagulacji, jako środek separujący stosowano poli(chlorek winylu). Szczegóły dotyczące otrzymywania kauczuku proszkowego zamieszczono w pracach [3, 4].

Jako stabilizator PVC stosowano cynoorganiczny stabilizator termiczny Ergoterm BTGO.

Przygotowanie mieszanki polimerów do formowania włókien

Możliwość uzyskania cienkich włókien o dużej równomierności przekroju poprzecznego, formowanych z dużą prędkością, jest świadectwem dobrych właściwości przędnych tworzywa włóknotwórczego. Proces opracowania mieszanki polimerowej o właściwościach włóknotwórczych jest żmudny i wieloetapowy, zwłaszcza w przypadku polimerów o małym powinowactwie, jak polipropylen i kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, tworzących mieszaninę fizyczną. Pierwszy etap pracy obejmuje dobór składników mieszanki pod względem ich właściwości termicznych, w tym termostabilności w obszarze temperatur, w którym możliwe jest formowanie włókien. Dla włókien polipropylenowych jest to przedział temperatur 230÷270^{o}C, a więc znacznie powyżej temperatury rozkładu PVC zawartego w kauczuku, co wymaga zastosowania stabilizatora, blokującego rozkład. Na podstawie badań termograwimetrycznych stwierdzono, iż wprowadzenie stabilizatora ERGOTERM BTGO wpływa na podwyższenie temperatury początku rozkładu kauczuku. Z analizy termogramów wynika, że w temperaturze 200^{o}C ubytek masy wynosi 3%, a po jej przekroczeniu szybko wzrasta. Oznacza to, że formowanie włókien mieszankowych należy prowadzić poniżej tej temperatury.

Włókna mieszankowe formowano na jednoślimakowym ekstruderze firmy Brabender, przy temperaturze strefy końcowej wytłaczarki 190^{o}C i szybkości przędzenia 400 m/min.

Do formowania włókien mieszankowych ze stopu niezbędne jest zdyspergowanie elastomeru do rozmiarów poniżej 5 μm [5], aby jego cząstki nie stanowiły defektów mikrostruktury, sprzyjających rozdzieleniu faz. Dla uzyskania maksymalnych prędkości formowania włókien wskazane byłyby rozmiary jeszcze o rząd wielkości mniejsze.

Dyspergowanie kauczuku realizowano w dwóch wariantach. W pierwszym wariancie mieszankę polimerów przygotowano w postaci proszku o rozmiarach ziaren: dla polipropylenu poniżej 0,5 mm, dla kauczuku poniżej 0,2 mm, w drugim natomiast użyto granulatu polipropylenu i przedmieszki, przygotowanej z mieszanki proszków jak w wariancie pierwszym, o zawartości kauczuku 30%, formowanej na wytłaczarce jednoślimakowej w temperaturze 175^{o}C.

W przypadku proszków oddziaływania elektrostatyczne ułatwiały homogenizację mieszanki przed wprowadzeniem do ekstrudera. Pomimo tego, włókna formowane według drugiego wariantu charakteryzowały się wyższą jednorodnością, co wiąże się zapewne z lepszym zdyspergowaniem kauczuku w procesie przygotowania przedmieszki. Uformowano włókna mieszankowe o zawartości kauczuku 5 i 3% oraz, dla porównania, włókna PP.

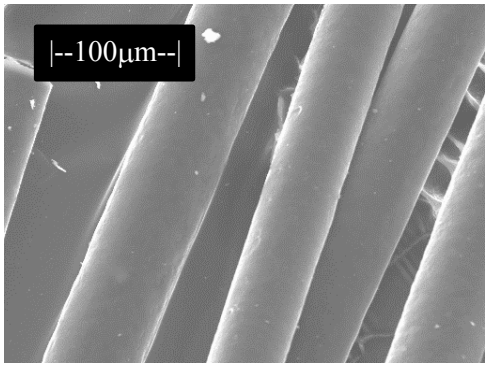
BADANIA WŁÓKIEN

Badania morfologii włókien

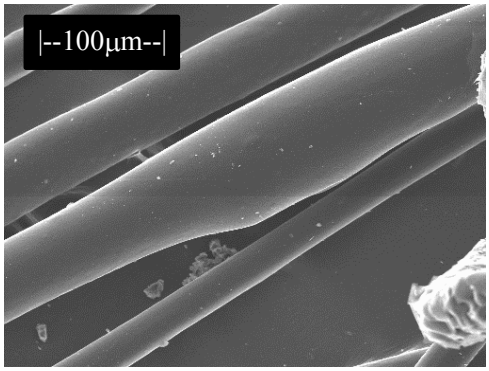
Badania morfologii włókien prowadzono za pomocą mikroskopu skaningowego Jeol JSM 5400.

Na rysunku 1 przedstawiono skaningowy obraz włókien z czystego polipropylenu - jak widać, włókna są jednorodne pod względem grubości, na powierzchni włókien praktycznie nie obserwuje się większych defektów. Na rysunku 2 przedstawiono skaningowy obraz włókien mieszankowych z domieszką 3% NBR. Na włóknach widać zgrubienia i defekty powierzchniowe związane z obecnością ziaren kauczuku. Wskazuje to na niedostateczne zdyspergowanie kauczuku w matrycy

polipropylenowej. Obserwowane na przekrojach włókien
domeny kauczukowe osiągają rozmiary 5÷10 um.



Rys. 1. Obraz skaningowy włókien z czystego polipropylenu
Fig. 1. SEM micrograph of polypropylene fibres



Rys. 2. Obraz skaningowy włókien mieszankowych PP/3% NBR
Fig. 2. SEM migrograph of blend fibres (PP/3%NBR)

Właściwości wytrzymałościowe i reologiczne włókien mieszankowych

Badania wytrzymałościowe i reologiczne prowadzono przy użyciu zrywarki Instron. Właściwości wytrzymałościowe określano na podstawie krzywej naprężenie-wydłużenie. W tabeli 1 przedstawiono wydłużenie względne ε, naprężenia umowne σ i rzeczywiste σ_{real} przy zerwaniu oraz pola powierzchni przekroju poprzecznego s, wyznaczone dla omówionych wyżej włókien mieszankowych. Wzrost pola przekroju włókien wraz ze wzrostem zawartości kauczuku wiąże się z obniżeniem szybkości przędzenia.

TABELA 1. **Wyniki pomiarów wytrzymałości włókien**
TABLE 1. **Experimental data from tensile tests of blend fibers**

	ε	σ, GPa	σ_{real}	s, mm^2
PP	8,2	109,2	999,2	0,001954
PP (3%)	5,1	71	433,1	0,002005
PP (5%)	13,4	55,7	799,4	0,005405

Z przedstawionych danych wynika znaczny, monotoniczny spadek wytrzymałości umownej wraz ze wzrostem zawartości kauczuku w tworzywie włókna. Włókna o zawartości kauczuku 3% wykazują anomalie w odkształcalności, co mogłoby wiązać się z efektem antyplastyfikacji, gdyby kauczuk był częściowo rozpuszczalny w PP.

Do opisu właściwości lepkosprężystych włókien został wykorzystany uogólniony model reologiczny Maxwella [6, 7], stanowiący nieskończony układ gałęzi równoległych, utworzonych z połączonych szeregowo sprężyny i tłumika Newtona. Parametry modelowe charakteryzują ilościowo makroskopowe cechy tworzywa i choć nie reprezentują wprost konkretnych agregacji kinetycznych polimeru, pozwalają wyznaczyć relacje czasowe dla odkształceń i naprężeń w zależności od warunków początkowych, odpowiadające zachowaniu się tworzywa.

Model Maxwella bardzo dobrze opisuje relaksację włókien polipropylenowych, a po dodaniu równolegle sprężyny także włókien mieszankowych z dodatkiem kauczuku. Ogólna postać funkcji relaksacji dla tego modelu jest następująca:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{\infty} \sigma_{\mathrm{oi}} \exp(-\frac{t}{\tau_i}) + \sigma_s$$

gdzie poszczególne składowe sumy - funkcje wykładnicze - opisują procesy relaksacyjne na pojedynczych gałęziach układu równoległego modelu, natomiast asymptoty, reprezentowane przez stałe σ_s, opisują stan naprężeń przenoszonych przez sprężynę po relaksacji układu. Jeśli w funkcji aproksymującej pominiemy składniki o bardzo małych czasach relaksacji, dające symboliczny wkład w przenoszeniu naprężeń jedynie w przedziale czasu 0÷0,1 s, suma może być ograniczona do dwóch lub trzech składników. Parametry elemen-tów modelowych, wyznaczone na podstawie doświadczalnych krzywych relaksacji naprężeń przy stałym wydłużeniu $\varepsilon = 0{,}5$, zostały przedstawione w tabeli 2.

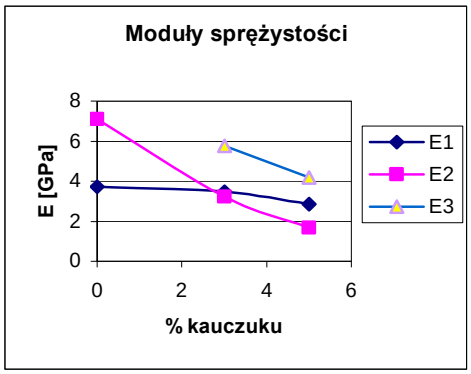
TABELA 2. **Parametry elementów modelu Maxwella**
TABLE 2. **Parameters of Maxwell model elements**

$\varepsilon_o = 0{,}5$	E_1	η_1	τ_1	E_2	η_2	τ_2	E_3
	GPa	GNs/m^2	s	GPa	GNs/m^2	s	GPa
PP (5%)	2,86	19,8	2,63	1,68	70	41,7	4,18
PP (3%)	3,48	3,16	0,91	3,22	230	71,4	5,78
PP	3,72	7,92	2,13	7,1	1060	149	

Na rysunkach 3-5 pokazano wpływ dodatku kauczuku na wartości modułów sprężystości i współczynników lepkości elementów modelowych. Choć założenia modelu zasadniczo nie pozwalają na przypisywanie poszczególnym gałęziom (składnikom) modelu rzeczywistej fizycznej postaci, to jednakże pojawiający się wraz z wprowadzeniem kauczuku element modelu E_3 niemal jednoznacznie wskazuje, iż odpowiada on domenom kauczukowym.

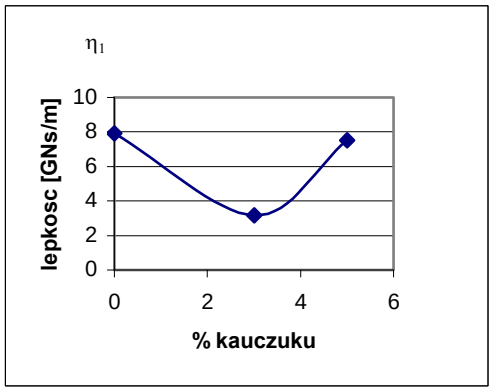
Zatem dwie pierwsze gałęzie należy przypisać matrycy polimerowej.

Parametr E_1 pierwszej gałęzi jest praktycznie niezależny od obecności kauczuku, natomiast nieco zaskakujący jest spadek lepkości η_1 dla włókna w zakresie 3% kauczuku. Może on wiązać się ze zbyt dużym napięciem powierzchniowym na granicy cząstek kauczuku z matrycą polipropylenową.



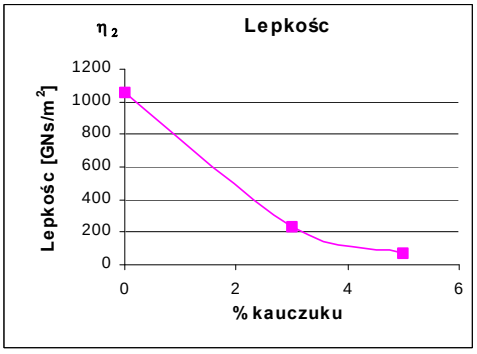
Rys. 3. Moduły sprężystości elementów modelowych w zależności od zawartości kauczuku we włóknie

Fig. 3. The elasticity modulus versus added rubber in polymer blend



Rys. 4. Współczynnik lepkości η_1 w zależności od zawartości kauczuku we włóknie

Fig. 4. The viscosity η_1 versus added rubber in polymer blend



Rys. 5. Współczynnik lepkości η_2 w zależności od zawartości kauczuku we włóknie

Fig. 5. The viscosity η_2 versus added rubber in polymer blend

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Prezentowane badania mają charakter wstępny. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, iż możliwe jest uzyskanie włókien polipropylenowych modyfikowanych kauczukiem butadienowo-akrylonitry-lowym.

Dodatek kauczuku w ilości ok. 5% wag. powoduje dosyć znaczny wzrost elastyczności (o ok. 65%) przy spadku wytrzymałości o ok. 25%. Ponieważ, jak pokazują badania morfologii, rozmiary domen kauczukowych sięgają 5÷10 μm, i w tej sytuacji domeny zaczynają odgrywać rolę defektów struktury. Należy przypuszczać, iż przy lepszym zdyspergowaniu kauczuku, do rozmiarów domen rzędu 1÷2 μm, będzie obserwowany wzrost wytrzymałości.

Dalsze prace badawcze winny zmierzać w kierunku poprawy stopnia zdyspergowania kauczuku w matrycy oraz poprawy oddziaływania między kauczukiem a polipropylenem np. poprzez zastosowania kompatybilizatora.

W przypadku odpowiedniego opracowania technologii prowadzone będą badania nad odpornością chemiczną włókien.

Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych - projekt 7T08E 058 16

LITERATURA

[1] Koszkul J., Polipropylen i jego kompozyty, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1997.

[2] Grętkiewicz J. Osowiecka B., Spychaj T., Rozwój nowych zastosowań polipropylenu, Polimery 1989, 12, 521-524.

[3] Grabowska E., Tarniowy A., Kauczuk proszkowy - materiał do sporządzania kompozytów, Materiały III Seminarium Kompozyty'98 - Teoria i praktyka, Wyd. Politechniki Częstochowskiej 1998, 181-187.

[4] Tarniowy A., Grabowska E., Elastomery proszkowe - otrzymywanie i właściwości, Materiały XXVII Szkoły Inżynierii Materiałowej, Kraków-Ustroń 1999, 179-182.

[5] Jurkowski B., Jurkowska B., Sporządzanie kompozycji polimerowych, WNT, Warszawa 1995.

[6] Lenk R.S., Polymer rheology, Applied Science Publishers, London 1978.

[7] Ward J.M., Mechaniczne własności polimerów, PWN, Warszawa 1985.

Recenzent
Ludomir Ślusarski