

**LABORATORIA
APARATURA
BADANIA**

ISSN-1427-5619

1 / 2020

KWARTALNIK

Fitochemostabilizacja Metodyka badań mikrostruktury





Badanie własności reologicznych polipropylenu z napełniaczem węglowym na przykładzie masowego wskaźnika szybkości płynięcia MFR

Magdalena Polok-Rubiniec*, Anna Włodarczyk-Fligier*, Błażej Chmielnicki**

Wstęp

Dynamiczny rozwój inżynierii materiałowej, a także ciągły rozwój przemysłu oraz wzrost zainteresowania materiałami polimerowymi w kierunku nowych zastosowań, wymusza badania nad doskonaleniem własności tworzyw poprzez ich modyfikację. Ogromne znaczenie w modyfikacji tworzyw polimerowych mają napełniacze aktywne, które wpływają na poprawę własności mechanicznych, trybologicznych, reologicznych, cieplnych, dielektrycznych oraz chemicznych i przetwórczych. W ostatnich latach z powodzeniem stosuje się również napełniacze węglowe, do których należą różne odmiany sadzy i grafitu oraz węgiel kamienny, szungit, antracyt. Podstawą prawidłowego projektowania procesów przetwórczych oraz ekonomicznego i efektywnego przetwórstwa jest znajomość własności materiałowych tworzyw polimerowych, szczególnie własności reologicznych [1-3].

Materiały polimerowe w stanie stopionym są zaliczane do cieczy nienewtonowskich. Oznacza to, że ich lepkość,

a więc podatność na odkształcenie spowodowane przez naprężenia ścinające wywołane obciążeniem, nie jest funkcją liniową. Wyróżnia się dwa rodzaje cieczy nienewtonowskich: zagęszczane i rozrzedzane ścinaniem. Ciecze te pod wpływem obciążenia odpowiednio zwiększają lub zmniejszają swoją lepkość, co prowadzi do znacznej zmiany ich właściwości. Występowanie tych zmian jest szczególnie istotne w przetwórstwie stopionych polimerów. W przypadku najpowszechniej wykorzystywanych technik wytwarzania produktów z tworzyw termoplastycznych: wytłaczania i wtryskiwania, tworzywo przybiera ostateczny kształt dzięki działającemu na nie ciśnieniu. Pod jego wpływem uplastyczniony polimer przechodzi przez głowicę zamocowaną na wytłaczarce lub wypełnia gniazda formy wtryskowej. W obu przypadkach lepkość przetwarzanego tworzywa odgrywa kluczową rolę dla uzyskania pożądanej postaci geometrycznej wyrobu. Wartość tego parametru istotna jest szczególnie w procesie wtrysku: w czasie for-

mowania wtryskowego uplastyczniony materiał w ciągu bardzo krótkiego czasu, zwykle poniżej sekundy, musi dokładnie wypełnić całą formę – nawet w przypadku wielkogabarytowych wyrobów cienkościennych. Biorąc pod uwagę wysoki stopień skomplikowania wielu elementów wytwarzanych z tworzyw sztucznych, bardzo trudno jest bez wykorzystania odpowiednich narzędzi informatycznych przewidzieć zachowanie polimeru w trakcie jego przetwórstwa wtryskowego [3-5]. Obecnie – dzięki rozwojowi systemów komputerowych takich jak np. Moldflow firmy Autodesk – możliwe jest bardzo dokładne przewidywanie zachowania uplastycznionego polimeru w trakcie jego wtrysku. Programy tego typu są w stanie bardzo dokładnie określić w jaki sposób polimer będzie przepływał i wypełniał gniazda formy, co pozwala uniknąć kosztownego i żmudnego modyfikowania wykonanej uprzednio formy na podstawie doświadczeń empirycznych. W obliczeniach uwzględniają one zmiany lepkości materiału,

co wymaga dokładnej znajomości charakterystyk reologicznych tego materiału. Z uwagi na nienewtonowski charakter tworzyw polimerowych w stanie stopionym nie jest możliwe określanie ich lepkości jedynie na podstawie znajomości temperatury materiału. Z tego powodu w symulacjach procesów produkcyjnych wykorzystywane są krzywe, obrazujące zmiany lepkości tworzywa w funkcji jego temperatury i przyłożonych naprężeń. Pozwala to na bardzo dokładne określenie zachowania polimeru i uwzględnienie zmian parametrów tworzywa spowodowanych pokonywaniem poszczególnych elementów formy, np. przewężeń. Przygotowanie takich krzywych jest jednak bardzo czasochłonne i w powszechnej praktyce badawczej, jak również przemysłowej, zwykle niewykorzystywane. Parametrem odzwierciedlającym lepkość uplastycznionego tworzywa najczęściej badanym i służącym do charakteryzowania materiału jest masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR (ang. Melt flow rate).



W literaturze, zwłaszcza angielskiej jak również bazującej na normach ASTM, spotkać można również określenie MFI (ang. Melt flow index) synonimiczne do MFR [3,5,6].

Badanie masowego wskaźnika płynięcia mfr

Parametr MFR to podstawowa charakterystyka przetwórcza tworzywa i jest wyznaczany przy pomocy plastometru kapilarnego zgodnie z metodą norm PN-EN ISO 1133-1, PN-EN ISO 1133-2 oraz ASTM D 1228. W trakcie badania tworzywo w postaci granulatu, rozdrobnionego wyrobu polimerowego lub proszku ogrzewane jest w cylindrze plastometru, a następnie przetłaczane przez kapilarę o ściśle określonych wymiarach pod stałym obciążeniem tłoka. Pozwala to na określenie ilości tworzywa, która może w danych warunkach przejść przez element badawczy. Warto zaznaczyć, że zdolność do przepływania uplastycznionego polimeru przez kapilarę jest ściśle powiązana z jego lepkością. Polimery cechujące się niską lepkością będą zdecydowanie łatwiej przepływały przez element badawczy, uzyskując wysokie wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia MFR.

Pomiar wskaźnika płynięcia rozpoczyna się od wprowadzenia do cylindra plastometru próbki badanego tworzywa o masie zwykle od 3g do 8 g, w którym materiał ogrzewany jest do temperatury pomiaru przez 300 sekund. Należy w taki sposób dobierać ilość tworzywa zasypywanego do ogrzewanego cylindra,

Rys. 1. Plastometr CEAST MF30 firmy Instron [7]



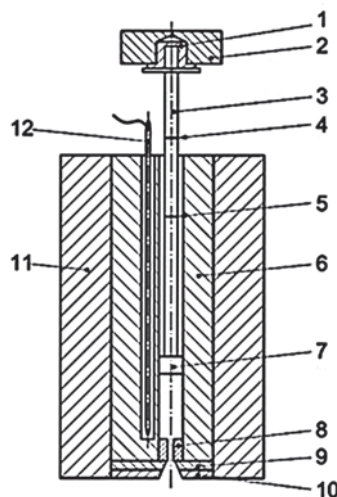
aby możliwe było rozpoczęcie badania przy wysokości słupa tworzywa w cylindrze poniżej 50 mm i by kończyło się ono w momencie, gdy w cylindrze pozostaje jeszcze co najmniej 20 mm tworzywa. Normy przedmiotowe ściśle określają temperaturę badania dla większości polimerów np. dla polipropylenu wynosi ona zawsze 230°C. Dodatkowo, z uwagi na silny wpływ temperatury na lepkość polimeru, bezpośrednio wpływającą na uzyskany wynik badania MFR i MVR, określona jest tolerancja temperatury badania, która wynosi 1,0°C. Nowoczesne plastometry (rys. 1.), dzięki zaawansowanym systemom sterującym i wielostrefowemu grzaniu zdolne są do utrzymania zadanej temperatury z odchyleniem poniżej 0,1°C, co wpływa na poprawę wiarygodności uzyskiwanych wyników. Po upływie czasu wstępnego ogrzewania, wy-

noszącego 5 minut, rozpoczyna się właściwy pomiar. Do tłoka badawczego przykładowe jest obciążenie badawcze i – pod jego wpływem – uplastyczniony polimer przepływa przez kapilarę. Masa tłoka wywołującego przepływ próbki określona jest w normach najczęściej 0,325 kg; 1,2 kg; 2,16 kg; 3,8 kg; 5 kg; 10 kg; 15 kg lub 21,6 kg. Po rozpoczęciu pomiaru prowadzo-

nego metodą A wg ISO 1133, pod wpływem obciążenia badawczego z kapilary wypływa tworzywo, które następnie zostaje odcięte za pomocą specjalnego nożyka. W starszych konstrukcjach urządzeń spotykane było manualne odcinanie wytłoczki, jednak rozwiązanie takie wymagało od operatora znacznego doświadczenia i koncentracji, zwłaszcza w przypadku badań materiałów szybko płynących (o wysokim MFR).

Obecnie, nawet w najtańszych plastomerach, odcinanie odbywa się automatycznie, co pozwala na uzyskanie bardzo małego błędu pomiarowego. Wytłoczki powinny być odcinane w takich odstępach czasu, aby mierzyły one od ok. 10 do 20 mm. Jednocześnie całkowity czas właściwego pojedynczego oznaczenia (pomijając czas wstępnego ogrzewania wynoszący 5 minut) nie powinien przekraczać 10 minut. Wynika to z możliwości wystąpienia degradacji termicznej polimeru.

Pewnym odstępstwem od tej zasady jest badanie wysoko-stabilnych tworzyw poliolefinowych stosowanych np.



Rys. 2. Schemat budowy plastometru kapilarnego, gdzie:

- 1 - izolacja termiczna,
- 2 - ciężarek,
- 3 - tłok,
- 4 - znacznik minimalnej wysokości słupa tworzywa,
- 5 - znacznik maksymalnej wysokości słupa tworzywa,
- 6 - cylinder pomiarowy,
- 7 - tłok,
- 8 - kapilara,
- 9 - mocowanie kapilary,
- 10 - płytka izolacyjna,
- 11 - izolacja,
- 12 - czujnik temperatury [8]



do wytłaczania rur. Materiały te, z uwagi na swoją dobrą stabilność termiczną OIT, mogą bez ryzyka degradacji dłużej być ogrzewane, co jest konieczne z uwagi na ich bardzo niski MFR. Zwykle pojedyncze oznaczenia w ich przypadku przeprowadza się na trzech wytłoczkach, odcinanych co 240 s.

Po pomiarze uzyskane wytłoczki studzi się do temperatury otoczenia, a następnie waży za pomocą wagi o rozdzielczości nie większej niż 1 mg. Obliczenie wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia MFR przeprowadza się zgodnie ze wzorem:

$$MFR(T, m_{nom}) = \frac{600 \cdot m}{t} \left[\frac{g}{10 \text{ min}} \right]$$

gdzie:

T – temperatura badania, °C;
 m_{nom} – obciążenie badawcze, kg;
 m – masa wytłoczki, g;
 t – czas odcinania wytłoczki, s.

Jednym z najważniejszych elementów plastometru (rys. 2) służącego do badania właściwości przetwórczych tworzywa jest kapilara. Jej kształt i dokładność wykonania odgrywają kluczową rolę dla uzyskania wiarygodnego wyniku. Z uwagi na to, że w trakcie badania pracuje ona w podwyższonej temperaturze, nierzadko stykając się z korozyjnymi substancjami wydzielającymi się z badanego tworzywa, musi być odporna na korozję. Ponadto element ten narażony jest na uszkodzenia abrazyjne spowodowane przez napełniacze występujące w wielu tworzywach np. włókna szkla-

ne, cząstki mineralne. Z tego powodu zalecane jest by wykonana była z twardych węglików np. węgla wolframu (2200 HV₅₀) lub stali narzędziowej o twardości co najmniej 60 HRC. Dodatkowo – by nie zaburzać przepływu uplastycznionego polimeru – chropowatość R_a otworu kapilary powinna wynosić nie więcej niż 0,25 μm. W większości badań kapilara powinna mieć średnicę otworu wynoszącą 2,095 ± 0,005 mm i wysokość 8,000 ± 0,025 mm. Jednak dla tworzyw o bardzo wysokiej wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia, wynoszącego powyżej 75 g/10 min, dopuszczalne jest zastosowanie kapilary o wysokości 4,000 ± 0,025 mm i średnicy otworu 1,050 ± 0,005 mm. W przypadku tak szybko płynących tworzyw korzystne jest również zastosowanie specjalnej zatyczki dyszy, która zapobiega wypływaniu badanego tworzywa z cylindra pomiarowego w czasie wstępnego ogrzewania próbki.

Poza charakteryzowaniem tworzywa pod kątem techniki jego przetwórstwa, pomiary MFR służyć mogą również jako prosta metoda oceny degradacji tworzywa wywołanego przetwórstwem lub użytkowaniem. Degradacja polimerów prowadzi do zmniejszenia ich masy cząsteczkowej na skutek rozerwania łańcuchów polimeru i zmniejszenia ich długości. W takim przypadku, z uwagi na większą podatność do uleganiu odkształceniu pod wpływem obciążenia, spowodowanego mniejszym tarciem wewnętrznym krótszych łańcuchów polimeru,

rośnie wartość jego MFR. Metoda ta znalazła swoje zastosowanie np. w badaniach degradacji wywołanej przetwórstwem rur z poliolefin.

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia mfr wytworzonych kompozytów pp/antracyt

Badania wykonano na próbkach z kompozytu o osnowie z polipropylenu (PP) MOPLEN H5400R (homopolimer o wysokiej płynności, niskiej lepkości i dobrej sztywności) z dodatkiem 10% (H2), 20% (H3), 30% (H4), 40% (H5), 50% (H6) pyłu antracytowego. Próbki z czystego PP oznaczono jako H1.

Mieszanki PP/antracyt wytłaczano za pomocą przeciwbieżnej wytłaczarki dwuślimakowej Göetfert, o stosunku L/D 25, wyposażonej w głowicę do wytłaczania pręta o średnicy na wyjściu równej 3 mm. Do wytłaczania dobrano następujące warunki:

- temperatura I strefy 200°C;
- temperatura II strefy 220°C;
- temperatura III strefy 230°C;
- temperatura głowicy 240°C;
- obroty 6÷8 obr/min.

W wyniku wytłaczania uzyskano granulaty. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR wyznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 1133:2006 za pomocą plastometru kapilarnego Zwick-Roell Mflow. Pomiar wykonano przy obciążeniu badawczym 2,16 kg w temperaturze 230°C na granulatach. Czas kondycjonowania próbki w temperaturze pomiaru, bez przyłożonego obciążenia badawczego wynosił 5 min, średnica dyszy: 2,095 ± 0,005 mm. Gęstość próbek okre-

ślono metodą immersyjną zgodnie z normą PN-EN ISO 1183-1:2019-05 przy użyciu wagi Mettler Toledo XS 105, wyposażonej w przystawkę do oznaczania gęstości; jako ciecz badawczą zastosowano wodę destylowaną.

Wprowadzenie do polipropylenu napełniacza węglowego w postaci sproszkowanego antracytu wpłynęło na właściwości reologiczne otrzymanego materiału. Wzrost zawartości napełniacza w materiale wpływa na lepkość, powodując jej zwiększenie. Spowodowane jest to brakiem zdolności do uplastycznienia, a tym samym możliwości radykalnego wzrostu podatności do uleganiu odkształceniu pod wpływem obciążenia, będącego wynikiem zmniejszenia wartości tarcia wewnętrznego antracytu. W trakcie badań przeprowadzonych w plastomerze kapilarnym, uplastyczniony polipropylem przepływał przez dyszę urządzenia pod wpływem obciążenia przykładanego za pomocą tłoka o masie 2,16 kg. Wraz ze zwiększeniem zawartości napełniacza węglowego w tworzywie, przepływ polimeru ograniczany był przez rosnącą ilość wtrąceń antracytu. Obecność ciała stałego w stopionym polimerze powodował konieczność pokonania przez uplastycznione tworzywo efektów wywołanych obecnością drobnych wtrąceń ciała stałego, utrudniających jego przepływ. Do odkształcenia, a więc ruchu infinitezmalnych warstw tworzywa konieczne było pokonanie przez przyłożone obciążenie coraz większego tarcia wewnętrznego,



co spowodowane było zwiększeniem lepkości. Wraz ze wzrostem zawartości procentowej pyłu antracytowego w tworzywie, co oczywiste, znacznie różnie gęstość badanego kompozytu (tabela 1).

W przypadku mieszanki H6, zawierającej 50% napełniacza, jej masowy wskaźnik szybkości MFR płynięcia wynosi 8,13 g/10 min i jest ponad trzykrotnie (3,04) niższy od wartości tego parametru dla polimeru bazowego, który wynosi 24,73 g/10 min (rys. 3).

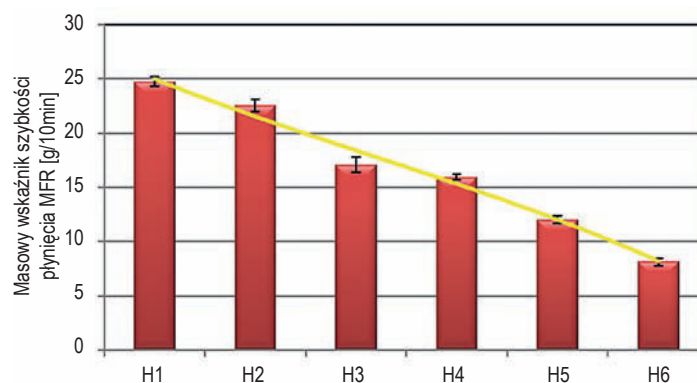
Na podstawie MFR określono, że badane kompozyty PP/pył antracytowy wykazują dużą lepkość w stosunku do czystego PP. Wzrost zawartości pyłu antracytowego w matrycy polipropylenowej wpływa na spadek wartości masowego wskaźnika płynięcia MFR.

Literatura

[1] T. Klepka (red.), Praca zbiorowa, Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo, część 1, Politechnika Lubelska, Lublin, 2014, 26-28.

Tabela 1. Wzrost gęstości badanego kompozytu

Oznaczenie próbki	Gęstość, g/cm ³	MFR, g/10min
H1	0,8642	24,73
H2	0,8866	22,54
H3	0,9832	17,09
H4	1,0277	15,95
H5	1,0880	12,03
H6	1,2060	8,13



Rys. 3. Zmiana wartości masowego wskaźnika płynięcia w zależności od objętościowego udziału pyłu antracytowego w kompozycie PP/antracyt

[2] A. Boczkowska, J. Kapuściński, Z. Lindermann, Kompozyty, OWPW, Warszawa, 2003.

[3] A. Krzyżak, R. Bondyra, L. Dełobova, V. Moravsky, Wskaźnik szybkości płynięcia kompozytów na osnowie polipropyleno-

wej z dodatkiem ciętego włókna szklanego oraz talku, Postępy Nauki i Techniki 13, 2012, 78-85.

[4] P. Jakubowska, T. Sterzyński, B. Samujło, Badania reologiczne kompozytów poliolefinowych o wysokim stopniu

napełnienia z uwzględnieniem charakterystyk p-v-T, Kompozyty 55/5, 2010, 379-389.

[5] W. Ciesińska, J. Zieliński, T. Brzozowska, B. Liszyńska, Badania reologiczne polietylenu, Przemysł Chemiczny 85/8-9, 2006, 904-907.

[6] K.J. Wilczyński, Wyznaczanie krzywych lepkości na podstawie ograniczonej liczby pomiarów reometrycznych, Polimery 62/6, 2017, 441-446.

[7] <http://www.spectro-lab.pl/produkt/plastometr-obciaznikowy-ceast-mf30/>

[8] Norma ISO/DIS 1133-1.2:2010, Plastics – Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics – Part 1: Standard method.

* Politechnika Śląska, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, magdalena.polok@polsl.pl

** Sieć Badawcza Łukasiewicz, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100, Toruń



facebook.pl / labportal

Wejdź i polub nas!