

BADANIA REOLOGICZNE WYSOKO NAPEŁNIONYCH KOMPOZYTÓW POLIOLEFIN Z UWZGLĘDNIENIEM CHARAKTERYSTYK pVT

Paulina Jakubowska*, Tomasz Sterzyński*, Bronisław Samujło**

*Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska
pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań, paulina.jakubowska@doctorate.put.poznan.pl

**Katedra Procesów Polimerowych, Politechnika Lubelska
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin, b.samujlo@pollub.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono charakterystykę reologiczną kompozytów PE-HD/iPP/CaCO₃. Zaobserwowano, że w przypadku tych kompozytów dominujący wpływ na właściwości reologiczne ma sposób modyfikacji napelnacza oraz zjawisko poślizgu na ściankach urządzeń przetwórczych.

Słowa kluczowe: kompozyty, węglan wapnia, reologia, pVT

WSTĘP

Właściwości reologiczne kompozytów poliolefin o wysokim napelnieniu węglanem wapnia były przedmiotem publikacji Jakubowskiej i in. [2006]. Zaobserwowano w niej, że zmiany udziału węglanu wapnia jako napelnacza w kompozytach prowadzą do zróżnicowania ich właściwości przetwórczych (odnotowany wzrost wskaźników szybkości płynięcia i jednocześnie obniżanie lepkości).

Wpływ na zmiany właściwości przetwórczych i użytkowych kompozytów ma nie tylko ilość stosowanego napelnacza proszkowego, ale również sposób jego modyfikacji oraz rozmiar ziarna [Gonzales i in. 2001, 2002, Zuiderduin i in. 2003, Lazzeri i in. 2005, Rungruang i in. 2006, Supaphol i in. 2006]. Dlatego też przedmiotem niniejszej pracy jest analiza wpływu ilości oraz sposobu modyfikacji powierzchniowej węglanu wapnia na właściwości reologiczne kompozytów PE-HD/iPP/CaCO₃, z uwzględnieniem ich charakterystyk pVT.

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Do badań zastosowano trzy rodzaje kompozytów:

a) kompozyt PE-HD/iPP/CaCO₃, w którym napelnienie stanowił handlowy koncentrat iPP/CaCO₃, przy czym CaCO₃ modyfikowany był kwasem stearynowym, wielkość ziaren wynosiła średnio 3,7 µm,

b) kompozyt PE-HD/iPP/CaCO₃, w którym napelnienie stanowił koncentrat wytworzony samodzielnie – iPP F401/CaCO₃ 95T (20/80); CaCO₃ modyfikowano kwasem stearynowym oraz woskami, wielkość ziaren wynosiła średnio 1 µm,

c) mieszaninę PE-HD Tipelin/iPP F401.

Składy kompozytów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Składy wytworzonych kompozytów

Table 1. The formulation of composites

Grupa	Symbol	Opis – koncentrat iPP/CaCO ₃ (20/80)	Ilość, % wag.		
			PE-HD	iPP	CaCO ₃
0	1	handlowy	40	12	48
	2		30	14	56
	3		20	16	64
A	1	własny	40	12	48
	2		30	14	56
	3		20	16	64
D	1	-	77	23	-
	2		68	32	-
	3		56	44	-

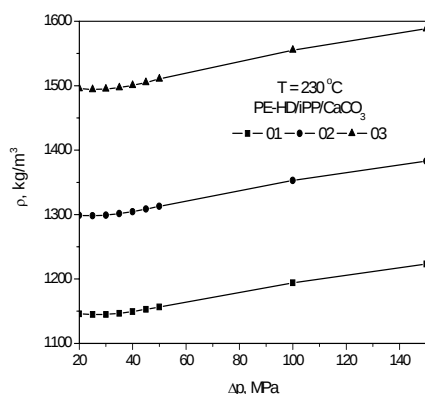
Pomiary pvT wykonano aparatem pvT 100 SWO, produkcji niemieckiej. Charakterystyki pvT próbek kompozytów wyznaczono w procesie izobarycznego ochładzania. Izobary otrzymano w temperaturze 230°C, wykonując pomiary zmian objętości właściwej przy ciśnieniu 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 100 oraz 150 MPa, przy szybkości ochładzania 5,0°C/min.

Charakterystykę reologiczną kompozytów wyznaczono w rzeczywistych warunkach procesu wytłaczania, wykorzystując stanowisko badawcze typu *in-line* [Kłodziński i in. 2005].

WYNIKI BADAŃ

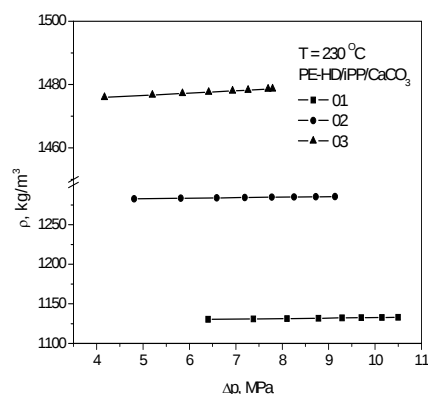
Rysunki 1 i 2 przedstawiają zależność gęstości badanych kompozytów, na przykładzie grupy 0, w funkcji ciśnienia. Wartości gęstości dla ciśnień poniżej 20 MPa wyznaczono korzystając z procedury obliczeniowej przedstawionej w pracy Kłodziński i in. [w przygotowaniu]. Zaobserwowano, że zmiany ciśnienia w zakresie od 4 do 35 MPa powodują bardzo niewielkie zmiany gęstości badanych kompozytów, które wykazują tendencje wzrostową dla ciśnień powyżej 35 MPa. Analogiczne zależności odnotowano dla obu rodzajów zastosowanych kompozytów, tj. dla koncentratu handlowego i własnego.

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono zmiany lepkości w funkcji szybkości ścinania. Wraz ze wzrostem zawartości mineralnego napelnacza oraz polipropylenu lepkość badanych materiałów obniża się (rys. 3). Należy tu zwrócić uwagę na fakt, że wraz ze



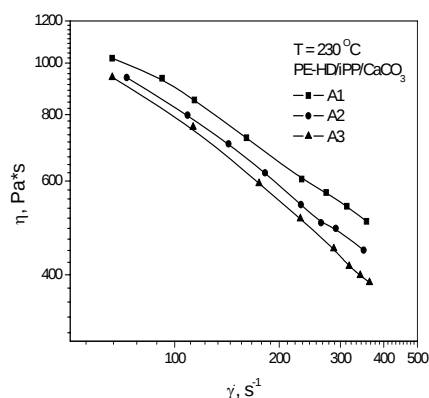
Rys. 1. Wpływ węglanu wapnia na gęstość w funkcji ciśnienia (seria 0, pomiary pvT)

Fig. 1. Effect of calcium carbonate content on density as a function of pressure (series 0, pvT measurement) – for ref. see table 1



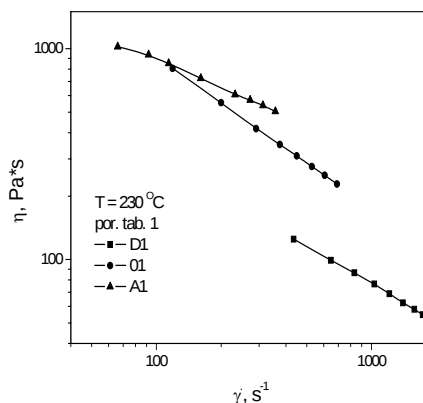
Rys. 2. Wpływ węglanu wapnia na gęstość w funkcji ciśnienia (seria 0, pomiary *in-line*)

Fig. 2. Effect of calcium carbonate content on density as a function of pressure (series 0, *in-line* measurement) – for ref. see table 1



Rys. 3. Wpływ węglanu wapnia na lepkość w funkcji szybkości ścinania (seria A)

Fig. 3. Effect of calcium carbonate content on viscosity as a function of shear rate (series A) – for ref. see table 1



Rys. 4. Wpływ węglanu wapnia na lepkość w funkcji szybkości ścinania (seria D, O, A)

Fig. 4. Effect of calcium carbonate content on viscosity as a function of shear rate (series D, O, A) – for ref. see table 1

wzrostem ilości węglanu wapnia w kompozytach wzrasta także ilość polipropylenu, charakteryzującego się znacznie niższą lepkością w stosunku do polietylenu, a także wzrasta ilość stosowanego modyfikatora napelnacza (kwas stearynowy, woski).

Każdorazowo wyższe wartości lepkości odnotowano dla kompozytów z samodzielnie wytworzonym koncentratem iPP/CaCO₃ w porównaniu z koncentratem handlowym. Dodatek mineralnego napelnacza powodował wzrost lepkości w stosunku do mieszanki PE-HD/iPP (rys. 4).

WNIOSKI

Otrzymane wyniki badań sugerują znaczny wpływ stosowanego mineralnego napelniacz oraz jego modyfikacji na właściwości reologiczne wysoko napelnionych kompozytów poliolefinowych. Można przypuszczać, że izotropowa cząstka węglanu wapnia wywołuje mniejsze oddziaływanie międzyfazowe, co prowadzi do mniejszego hydrodynamicznego oporu pomiędzy napelniaczem a osnową polimerową. Dlatego też lepkość w funkcji zawartości węglanu wapnia i szybkości ścinania maleje. Stosowany w badaniach kwas oktadekanowy (stearynowy) jest prawdopodobnie czynnikiem wywołującym ułatwiony poślizg stopionych kompozytów wzdłuż ścianek urządzeń przetwórczych. Wzrost ilości napelniacza w badanych kompozytach jest równoznaczny ze wzrostem ilości jego modyfikatora, co bezpośrednio przekłada się na wzrost obserwowanego poślizgu.

PIŚMIENNICTWO

- Gonzalez J., Albano C., Ichazo M., Diaz B. 2002. Effects of coupling agents on mechanical and morphological behavior of the PP/HDPE blend with two different CaCO_3 . *Europ. Polym. J.* 38, 2465.
- Gonzalez J., Albano C., Ichazo M., Sciamanna H.R. 2001. Analysis of thermogravimetric data of blends of polyolefins with calcium carbonate treated with Lica 12. *Polym. Degradation and Stability* 73, 211.
- Jakubowska P., Kłodziński A., Sterzyński T. 2006. Właściwości reologiczne wysokonapelnionych kompozytów poliolefin. *Chemia i Technologia Chemiczna* 11, Zesz. Nauk, nr 246, ATR Bydgoszcz, 57.
- Kłodziński A., Sterzyński T. 2005. Ocena poprawki Bagleya na podstawie pomiarów w linii wytaczarskiej. *Polimery* 50, 455.
- Kłodziński A., Sterzyński T., Samujło B. The impact of polymers density changes on rheological measurements (w przygotowaniu).
- Lazzeri A., Zebarjad S.M., Pracella M., Cavalier K., Rosa R. 2005. Filler toughening of plastics. Part 1. The effect of surface interactions on physico-mechanical properties and rheological behaviour of ultrafine CaCO_3 /HDPE nanocomposites. *Polym.* 46, 827.
- Rungruang P., Grady B.P., Supaphol P. 2006. Surface-modified calcium carbonate particles by admicellar polymerization to be used as filler for isotactic polypropylene. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 275, 114.
- Supaphol P., Harnsiri W. 2006. Rheological and Isothermal Crystallization Characteristics of Neat and Calcium Carbonate-Filled Syndiotactic Polypropylene. *J. App. Polym. Sci.*, 100, 4515.
- Zuiderduin W.C.J., Westzaan C., Hue'tink J., Gaymans R.J. 2003. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles. *Polym.* 44, 261.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF HIGHLY FILLED COMPOSITES
OF POLYOLFINS REGARDING THE p_vT RELATIONSHIP

Summary. In this paper rheological properties of PE-HD/iPP/ CaCO_3 composites are presented. It was observed that the modification manner and the slip effect caused by this modification has a decisive influence on the rheological properties of highly filled composites.

Key words: composites, calcium carbonate, rheological properties, p_vT