

METODY WYZNACZANIA WŁAŚCIWOŚCI PRZETWÓRCZYCH TWORZYW UTWARDZALNYCH

Aneta Krzyżak, Tomasz Jachowicz

Katedra Procesów Polimerowych, Politechnika Lubelska
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin, a.krzyzak@pollub.pl

Streszczenie. Tworzywa utwardzalne, po znacznym spadku produkcji w Polsce, pod koniec ubiegłego wieku, ponownie mają coraz większy udział w rynku tworzyw, w tradycyjnych oraz nowych zastosowaniach. Określenie zachowania się tworzywa podczas przetwórstwa, szczególnie podczas przepływu przez różnego rodzaju kanały, jest ciągle konieczne. Do tego celu wykorzystuje się w większości wiele znanych od dawna metod, takich jak metoda Krahla, Kanawca, Brabendera, BIP, Meysenbuga-Zwicka oraz nowszych, których przykładem jest metoda Kima.

Słowa kluczowe: przetwarzalność, tworzywa utwardzalne, plastometria

WSTĘP

Od pierwszych dziesięcioleci dwudziestego wieku, kiedy było bardzo duże zapotrzebowanie na tworzywa fenolowo-formaldehydowe następował systematyczny spadek produkcji żywic, tworzyw oraz pozostałych tworzyw utwardzalnych, do czego niewątpliwie przyczynił się m.in. brak perspektyw ich utylizacji oraz postęp w dziedzinie tworzyw termoplastycznych. Nowo opracowywane tworzywa termoplastyczne, które można łatwiej i szybciej przetwarzać zastępowały tworzywa utwardzalne w tych obszarach, gdzie nie były potrzebne specjalne właściwości tych tworzyw.

Do przetwórstwa tworzyw utwardzalnych stosuje się takie metody, jak prasowanie, wtryskiwanie oraz wtryskiwanie połączone z prasowaniem przetłocznym.

Od kilku lat na świecie, biorąc pod uwagę ogólne zapotrzebowanie, jest zauważalny wzrost produkcji żywic oraz tworzyw fenolowych [Polimery 1991–2002, Bittmann 2001]. Coraz większe zainteresowanie tworzywami fenolowymi jest związane m.in. z pracami prowadzonymi w kierunku ich utylizacji, szczególnie poprzez recykling materiałowy, zwiększający możliwości zagospodarowania odpadów [Błędzki i in. 1994, Żuchowska 1994]. Dąży się też do poprawy niektórych właściwości tworzyw fenolowych (np. uderzalności, niepalności) oraz powstawania nowych tworzyw z udziałem żywicy i tworzyw fenolowych, np. tworzyw z napelniaczem pochodzącym z recyklingu tworzyw fenolowych [Lutterbeck i in. 1993, Bittman 2002, Rego i in. 2004]. Każde z nowo powstałych

tworzyw wymaga poznania właściwości przetwórczych, w tym przetwarzalności, czyli podatności tworzywa przetwarzanego na zmiany właściwości, struktury, kształtu i wymiarów, zachodzące w procesie przetwórstwa. Przetwarzalność jest określana przy użyciu plastometrów [Sikora 1992].

METODY BADAŃ

W celu poznania właściwości przetwórczych tworzyw utwardzalnych opracowano wiele metod, według których możliwe było określenie wybranych warunków prasowania oraz wtryskiwania. Pierwsza metoda opracowana przez M. Krahla w 1931 r. polegała na pomiarze długości części pomiarowej wypraski otrzymanej w specjalnej formie tłocznej o ustalonych kształtach i wymiarach, pod określonym ciśnieniem i w danej temperaturze. Ta metoda stanowiła punkt wyjścia wielu innych badań dotyczących właściwości przetwórczych tworzyw utwardzalnych [Meysenbug 1959, Ehrentraut 1966, Weobeken i in. 1967, Krzyżak 2003]. Pierwotna koncepcja Krahla opierała się nie tylko na wyznaczeniu długości drogi przepływu w formie, której budowa do dziś jest stosowana w prawie niezmiennym kształcie i wymiarach, lecz także na określeniu wytrzymałości na zginanie wypraski bezpośrednio po wyjęciu z formy.

Według podobnego założenia pomiary wskaźników przetwarzalności tworzyw utwardzalnych przeprowadza się również metodą Rossi-Peakesa, która została po raz pierwszy przedstawiona w 1934 r. w Stanach Zjednoczonych [Peakes 1934, US Patent 1934]. Za pomocą tej metody można również wyznaczyć właściwości przetwórcze tworzyw termoplastycznych. Na jej podstawie opracowano europejski odpowiednik, znany obecnie pod nazwą metody Meysenbuga-Zwicka [Meysenbug 1959], w której pomiary wykonuje się podczas wyciskania uplastycznionego tworzywa przez dyszę plastometru pionowo do góry.

Inną dość popularną metodą była metoda Schwittmanna, a w zasadzie nie jedna, lecz dwie różne metody. Obie zostały opracowane na początku lat trzydziestych [Schwittmann 1939, 1942]. Pomiar przeprowadzany według pierwszej metody polega na rejestrowaniu zmiany wartości prędkości obrotowej ruchomej części ogrzanego narzędzia plastometru, w którym umieszczone jest tworzywo. Natomiast wyznaczenie przetwarzalności tworzyw utwardzalnych drugim sposobem polega na prasowaniu tworzywa w ogrzanej, specjalnej formie prasowniczej.

Metoda Kanawca i in. [1960] umożliwiała poznanie nie tylko właściwości przetwórczych tworzywa, ale także fizykochemicznych, np. naprężenia stycznego, lepkości. Plastometr Kanawca działa na zasadzie reometru obrotowego z obracającym się cylindrem wewnętrznym, przy czym tworzywo dodatkowo jest poddawane ciśnieniu. Metoda ta zyskała uznanie ze względu na szeroką możliwość interpretacji otrzymanych danych – opis właściwości fizykochemicznych oraz przetwórczych (czas zmiany stanu skupienia, zmiana wartości naprężenia stycznego, temperatura pomiaru, czas pomiaru). Stąd też prace Ulbrichta [1972] nad znalezieniem relacji między metodą Kanawca a innymi metodami. Równie popularną metodą jak metoda Kanawca, a umożliwiającą rejestrowanie zmian większej liczby właściwości jest metoda Brabendera [Goodrich i in. 1967, Varadhachary 1967]. Istotą pomiaru jest rejestracja zmiany momentu obrotowego odpowiednich elementów części roboczej specjalnego narzędzia w trakcie procesu mieszania,

ewentualnie wytłaczania. Pierwsze badania charakteryzujące żywice utwardzalne metodą Brabendera przeprowadzono w Stanach Zjednoczonych tuż przed 1960 r.

Znanych jest wiele innych metod służących poznaniu właściwości przetwórczych tworzyw utwardzalnych, np. metoda gniazda spiralnego [Karas 1963], czy też metody opracowane przez Liedmanna [1956], Lundborga [1958], Moritę [1966], Ferridaya [1968], a także metoda BIP [Krzyżak i in. 2007], czy chociażby najnowsza metoda Kima [1993]. Istotą pomiaru metodą gniazda spiralnego jest wciskanie w procesie wtryskiwania lub prasowania w określonych warunkach uplastycznionego tworzywa do zamkniętej formy doświadczalnej z gniazdem formującym w kształcie spirali Archimedes'a. Miarą przetwarzalności jest długość otrzymanej spirali. Z kolei zasada pomiaru metodą Liedmanna (opracowaną w 1956 r.) jest oparta na przepływie laminarnym uplastycznionego tworzywa w szczelinie pomiędzy dwiema współosiowymi płaskimi płytkami plastometru. Podczas pomiaru metodą Lundborga następuje wyciskanie tworzywa przez dyszę plastometru i rejestrowanie zmian wartości przemieszczenia stempla plastometru, ciśnienia prasowania oraz grubości otrzymanej wypraski tłocznej. Opracowana w 1993 r. metoda Kima do wyznaczania przetwarzalności tworzyw utwardzalnych polega na wypełnieniu tworzywem kanałów pomiarowych specjalnego gniazda formującego plastometru i wyznaczeniu stopnia wypełnienia kanałów.

PIŚMIENNICTWO

- Bittmann E. 2001. Duroplaste. Spezialmassen legen zu. *Kunststoffe* 12, 160.
- Bittmann E. Duroplaste. *Kunststoffe* 1999. 10, 170; 2002, 10, 146.
- Błędzki A. K., Gorący K. 1994. Recykling tworzyw termoutwardzalnych. *Polimery* 9, 507.
- Ehrentraut P. 1966. Untersuchungen zum Fließ-Härtungsverhalten von Phenoplast – Preßmassen mit dem Plastomer nach Kanavec. *Kunststoffe* 10, 695.
- Ferriday J. E. 1968. Injection moulding of thermosets. *Plastics* 9, 1010.
- Goodrich J. E., Porter R. S. 1967. A rheological interpretation of Torque – rheometer data. *Polymer Engineering and Science* 1, 45.
- Канавец Ё. Ф., Баталова Л., Ромашова А. Г. 1960. Некоторые новые принципы оценки технологических свойств термореактивных прессматериалов (к проекту ГОСТ). *Пластические Массы* 1, 63.
- Karas F. 1963. Spiral molds for thermosets. *Modern Plastics* 2, 140.
- Kim V. S., Savčenko L. D. 1993. Bestimmung der Lebensdauer eines Preßwerkzeugnis. *Plaste und Kautschuk* 5, 164.
- Krzyżak A. 2003. Niektóre wyniki badań przetwarzalności metodą Krahla. *Teka Kom. Bud. Ekspl. Masz. Elektrotech. Bud. t. I, Lublin* 140.
- Krzyżak A., Sikora J. W. 2007. Przetwarzalność tworzyw fenolowych wyznaczną metodą BIP. *Polimery* 1, 44.
- Liedmann R. 1956. Das Fließverhalten von Duroplasten im Temperaturbereich von 100 bis 170°C während der Aushärtung. *Plaste und Kautschuk* 2, 26.
- Lundborg A. 1958. Fließvermögen und Verschleißwirkung härtbarer Formmassen. Verschleißbeständigkeit von Formstählen und einer Chromschicht. *Kunststoffe* 1, 16.
- Lutterbeck J., Broer E., Dreyer A. 1993. Materielles Recycling von elastomeren und duromeren Konstruktionswerkstoffen. *Plastverarbeiter* 11, 42.
- Meysenbug C. M. 1959. Bestimmung des Fließverhaltens von härtbaren Formmassen mit dem Fließprüfgerät. *Kunststoffe* 3, 190.
- Morita Y. 1966. Screw injection molding of phenolics. *SPE Journal* 8, 57.

- Peakes G. L. 1934. A method of taking plastics measurements on moulding materials. *British Plastics* 2, 421.
- Produkcja najważniejszych polimerów i prepolimerów w kraju. *Polimery* 1991, 4, 167; 1999, 6, 439; 2001, 6, 436; 2002, 5, 372.
- Rego R., Adriaensens P. J., Carleer R. A., Gelan J. M. 2004. Fully quantitative carbon – NMP characterization of resol phenol-formaldehyde prepolymer resins. *Polymer* 1, 33.
- Schwittmann A. 1939. Neues Verfahren zur Bestimmung des Fließvermögens und der Härtegeschwindigkeit härtpbarer Kunststoffe. *Kunststoffe* 7, 190.
- Schwittmann A. 1942. Werkzeugschonung durch Ermittlung der Druck – Zeit – Kurven von Kunstharzpreßmassen. *Kunststoffe* 12, 365.
- Sikora R. 1992. *Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych*. Wyd. Uczelniane, Lublin.
- Ulbricht K. 1972. Prüfung des Fließ-Härtungs-Verhaltens von Duroplastformmassen mit dem Kanawec-Plastometer. *Plaste und Kautschuk* 12, 912.
- US Patent 2066016. 1934. Method and device for testing heat sensitive plastics.
- Varadhachary S. N. 1967. Fingerprinting Thermoset molding Compounds Through Dynamic Flow Testing. *SPE Journal* 6, 98.
- Weobeken W., Basbous T., Raschig K., Mandler H. 1967. Untersuchung der Fließ- und Härteigenschaften von Preßmassen mit einem Becherwerkzeug und mit konischen Fließkanälen. *Kunststoffe* 12, 974.
- Żuchowska D. 1994. Perspektywy rozwoju duroplastów. [w:] *Postęp w przetwórstwie tworzyw utwardzalnych*, Częstochowa 5.

DETERMINING METHODS OF THERMOSETS PROCESSING PROPERTIES

Summary. Thermosets again are becoming more and more participate in the polymers market in the traditional and new applications in comparison with the production decline in Poland at the end of last century. It is still necessary to determine the polymer behavior during processing, especially during the flow by different kinds of canals. In order to do this, many methods well-known for years such as the method of Krahl, Kanawec, Brabender, BIP, Meysenbug-Zwick and some new methods such as Kim's method are used.

Key words: processability, thermosets, plastometry