

Aneta TOR – ŚWIĄTEK
Politechnika Lubelska, Katedra Procesów Polimerowych
20-618 Lublin, ul. Nadbystrzycka 36
e-mail: a.tor@pollub.pl

Właściwości fizyko-mechaniczne wytłaczanego PVC modyfikowanego mikrosferami polimerowymi z czynnikiem porującym

Streszczenie: W artykule przedstawiono analizę wybranych właściwości fizycznych oraz mechanicznych PVC modyfikowanego środkiem porującym w postaci mikrosfer polimerowych z czynnikiem porującym. Proces modyfikacji przeprowadzono metodą wytłaczania porującego w zmienionych warunkach przetwórstwa. Badania wykazały znaczący wpływ dodanego środka porującego na badane właściwości. Gęstość wytlóczyn o największej zawartości mikrosfer zmniejszyła się o 40%. Oznaczona wytrzymałość na rozciąganie również zmniejszyła się na skutek dodania środka od 40% w wytlóczynach zawierających 0,25% wag. do 63% w wytlóczynach zawierających 1% wag. mikrosfer. Wydłużenie przy zerwaniu zmniejszyło się o około 40% w wytlóczynach zawierających 0,25% wag. mikrosfer, wartość nie zmieniała się w przypadku większej zawartości mikrosfer. Widoczne zmiany nastąpiły także w barwie otrzymanych próbek.

Słowa kluczowe: wytłaczanie, poli(chlorek winylu), środek porujący, mikrosfery

PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF EXTRUDED PVC MODIFIED WITH POLYMERIC MICROSPHERES WITH BLOWING FACTOR

Summary: Article presents analysis of selected physical and mechanical properties of PVC modified with blowing agent in the form of polymeric microspheres with the blowing factor. Modification process was carried out by the cellular extrusion method with changed processing conditions. Research have shown significant influence of added blowing agent on measured properties. Density of the extrudates according to the highest content of microspheres decrease about 40%. Tensile strength also decreased on the cause of added blowing agent from 40% in the extrudates containing 0,25% wt. to 63% in the extrudates containing 1% wt. of microspheres. Elongation decrease about 40% in the extrudates containing 0,25% wt., this value was not changed in case of higher content of the microspheres. Visible changes were also obtained in the color measurement of the samples.

Keywords: extrusion, poly(vinyl chloride), blowing agent, microspheres

1. WPROWADZENIE

Modyfikacja tworzyw polimerowych w różnych procesach technologicznych przetwórstwa jest obecnie standardem ze względu na chęć zmiany poszczególnych właściwości tworzywa, co powoduje poszukiwania nowych kierunków zastosowań materiałów polimerowych [6, 8]. Właściwości fizyczne, mechaniczne i użytkowe, jak również morfologia materiałów ściśle zależy od rodzaju i ilości dodanych składników oraz ich mieszalności. Wpływ na ostateczne właściwości i strukturę wytworu ma także zastosowany proces przetwórstwa [7, 9].

Modyfikacja tworzyw polimerowych środkami pomocniczymi, jakimi są porofory, powoduje zmianę struktury z litej na porowatą lub mikroporowatą. Do środków tych należą środki porotwórcze w postaci gazów, cieczy, poroforami w postaci granulek czy mikrosfer. Mogą mieć one także różną charakterystykę rozkładu, endotermiczną lub egzotermiczną [10].

Proces modyfikacji tworzyw polimerowych środkami porotwórczymi opisano w pracy E. Bociągi i P. Palutkiewicza [1]. Badania polegały na wyznaczeniu wpływu dodanego poroforu oraz warunków procesu wtryskiwania na strukturę otrzymanych wyprasek. Modyfi-

kacji poddano polipropylen, zaś modyfikatorem był Hydrocerol CF dodawany w ilościach od 0,125% do 0,5%. Wykazano, że wypraski otrzymane w temperaturze niższej zawierają największą ilość porów ale o najmniejszej średnicy. Sytuacja odwrotna zachodzi w wyższych temperaturach przetwórstwa. Dodatkowo stwierdzono, że powierzchnia porów uzależniona jest od prędkości wtryskiwania. Im większa jest prędkość wtryskiwania tym większe jest pole powierzchni porów.

W pracy [3] analizowano metody porównania tworzyw polimerowych, rodzaje środków porujących oraz ich wpływ na morfologię wytworów. Wykazano, że dobrana metoda przetwórstwa, w tym sposób chłodzenia wytworu oraz rodzaj środka porującego, znacząco wpływa na charakter struktury, kształt porów i ich koncentrację oraz na inne właściwości fizyczne, jak obniżenie gęstości.

W pracach [2, 5, 11] podjęto problem wpływu dodatku poroforu na właściwości mechaniczne tworzyw polimerowych. We wszystkich przypadkach stwierdzono znaczący wpływ środka porującego na badane właściwości mechaniczne, jednocześnie wskazując, iż powtarzalność wyników w próbkach porowatych jest trudna do uzyskania ze względu na niejednorodność struktury porowatej przy wybranych poziomach dozowań tego środka. Wykazano, że wzrost zawartości poroforu w tworzywie powoduje zwiększenie udziału odkształcenia pierwotnego pod obciążeniem ściskającym. Badania wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia przy zerwaniu wykazały zmniejszenie wartości badanych właściwości wraz ze zwiększaniem zawartości środka porującego o maksymalnie 15–20%.

W ocenie jakości wytworów z tworzyw polimerowych i nie tylko, jednym z podstawowych parametrów, oprócz właściwości wytrzymałościowych, jest barwa. Jest to cecha fizyczna, która może informować o składzie chemicznym materiału, przydatności do przetwórstwa, przechowywania, transportu czy oceny procesu technologicznego. Pomiaru bar-

wy można dokonać wykorzystując jedną z kilku dostępnym metod, w tym densytometrię, kolorymetrię lub spektrofotometrię [4].

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań zastosowano poli(chlorek winylu) plastyfikowany o nazwie handlowej Alfavinył GFM/4–31-TR, produkcji Alfa PVC Sp. z.o.o. Użycie tego tworzywa wynika z jego szerokiego zastosowania w przetwórstwie tworzyw polimerowych oraz właściwości. Badany PVC charakteryzuje się następującymi właściwościami (według danych producenta): gęstość 1230 kg/m^3 , współczynnik sprężystości 2600 MPa, wytrzymałość na zerwanie 21 MPa, wydłużenie przy zerwaniu 300 %, twardość Shore A, 80^oSh.

PVC modyfikowano środkiem mikroporującym w postaci mikrosfer polimerowych Expancel, produkcji Akzo Nobel. Są to niewielkie cząstki o sferycznym kształcie, składające się z polimerowej powłoki, wewnątrz której znajduje się substancja czynna w postaci ciekłego węgłowodoru. Na skutek ogrzewania termoplastyczna kapsułka mięknie i zwiększa się ciśnienie cieczy, które powoduje rozrost mikrosfery. Mikrosfery polimerowe charakteryzują się: gęstością $\leq 9 \text{ kg/m}^3$, początkową temperaturą przetwarzania 133–143°C, rozmiarem jednej cząstki przed ekspansją 28–38 μm . W badaniach zastosowano dodatek 0,25%, 0,5% oraz 1% wag. (w stosunku do plastyfikatu PVC) mikrosfer Expancel 951 MB 120. Zastosowane mikrosfery Expancel zawierały 65% substancji czynnej oraz 35% osnowy EVA (kopolimer etylenu z octanem winylu).

Do badań użyto taśm o szerokości 6 mm i grubości 2,6 mm (rys. 1), wykonanych w procesie wytłaczania porującego z wykorzystaniem wytłaczarki jednoślismakowej T32–25. Temperatura kolejnych stref układu uplastyczniającego wytłaczarki wynosiła odpowiednio: I-110 °C, II-120 °C, III – 130 °C, IV-140 °C. Temperatura głowicy wytłaczarskiej wynosiła 150 °C, zaś czynnika chłodzącego (wody) 25 °C



Rys. 1. Wygląd ogólny próbek zawierających mikrosfery polimerowe w ilości: a) 0%, b) 0,25%, c) 0,5% d) 1%

Fig. 1. Overall appearance of the samples containing polymeric microspheres in amount: a) 0%, b) 0,25%, c) 0,5%, d) 1%

Oznaczono gęstość, porowatość i barwę oraz właściwości mechaniczne, w tym: moduł sprężystości, wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu.

Badania gęstości oraz porowatości przeprowadzono metodą piknometryczną (wg PN-EN ISO 1183 oraz PN-EN ISO 845) na stanowisku wyposażonym w piknometr, wagę labo-

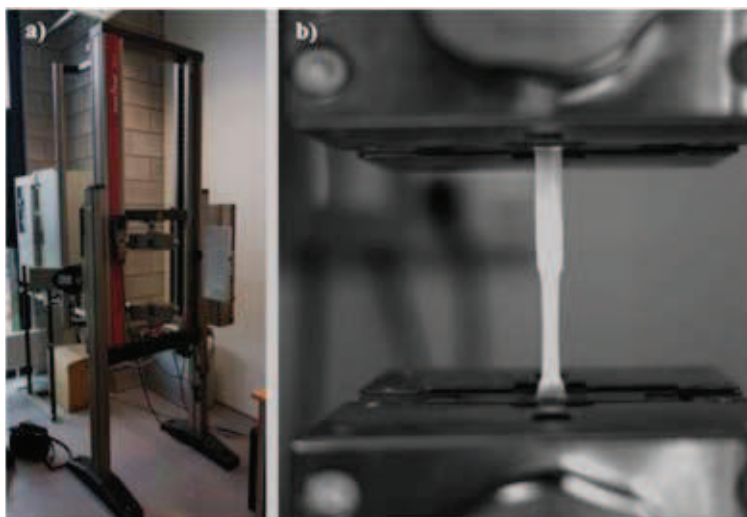
ratoryjną o dokładności pomiaru do 0,1mg. W badaniach jako ciecz stosowano izopropanol. Porowatość próbek wyznaczano pośrednio korzystając ze wzoru:

$$p = \left(\frac{\rho - d_p}{\rho} \right) 100\%,$$

gdzie: ρ - gęstość tworzywa litego, d_p - gęstość pozorna tworzywa porowatego

Badania barwy wykonano metodą spektrofotometryczną na stanowisku wyposażonym w urządzenie x-rite model Ci 4200 wraz z oprogramowaniem i wzornikami kalibrującymi. W pierwszej kolejności badano próbki niemodyfikowanego PVC (materiał lity), a otrzymane wyniki przyjęto jako wzorzec do kolejnych pomiarów próbek PVC modyfikowanych mikrosferami. Badaniom barwy poddano 5 próbek każdego rodzaju.

Badania właściwości mechanicznych (wg PN-EN ISO 527) przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Zwick Roel Z010 (rys. 2). Badania przeprowadzono w następujących warunkach: siła wstępna: 0,1 MPa, prędkość modułu rozciągania: 1mm/min, prędkość badania: 50 mm/min.



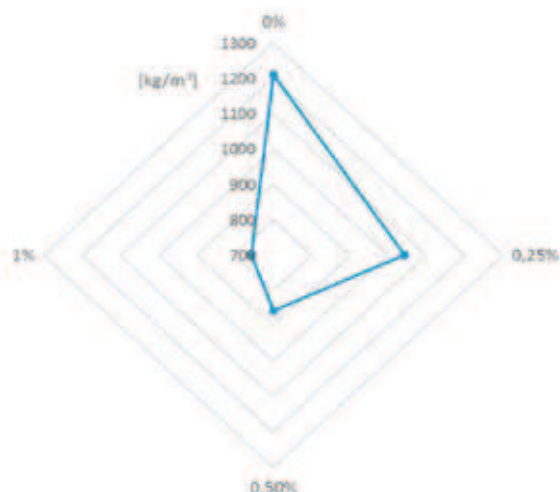
Rys. 2. Wygląd stanowiska do badań wytrzymałościowych: a) maszyna wytrzymałościowa, b) próbka podczas próby rozciągania (widok z kamery maszyny)

Fig. 2. Appearance of station for mechanical research a) testing machine, b) sample during tensile strength testing (view from machine camcorder)

3. WYNIKI BADAŃ

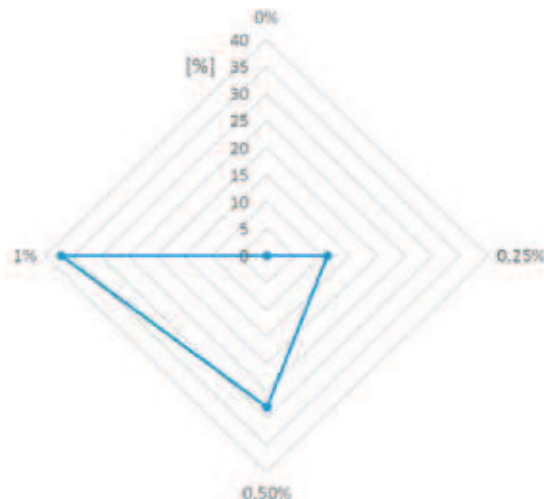
Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w postaci graficznej na rysunkach 3÷9 oraz tabeli 1. Dodanie mikrosfer polimero-

wych do PVC znacząco obniżyło gęstość próbek (rys. 3), jednocześnie zwiększając porowatość (rys. 4) wytłoczyn. Dodanie mikrosfer do PVC w ilości 1% wag. spowodowało zmniejszenie masy wytłoczyny o około 40%.



Rys. 3. Zależność gęstości wytłoczyny od zawartości mikrosfer w plastycyzerze PVC

Fig. 3. Dependence of density on content of microspheres in plasticizer PVC



Rys. 4. Zależność porowatości wytłoczyny od zawartości mikrosfer w plastycyzerze PVC

Fig. 4. Dependence of extrudate porosity on content of microspheres in plasticizer PVC

Porowatość wytłoczyny zwiększyła się wraz ze zwiększaniem zawartości mikrosfer w plastycyzerze PVC. W wytłoczynie zawierającej 0,25% wag. mikrosfer porowatość wyniosła 11%. Na skutek zwiększania zawartości mikrosfer w tworzywie do 0,5% wag. otrzymano największy wzrost porowatości o 17%, podczas kolejnego zwiększania zawartości mikrosfer do 1% wag. nastąpił wzrost porowatości o kolejne 9%.

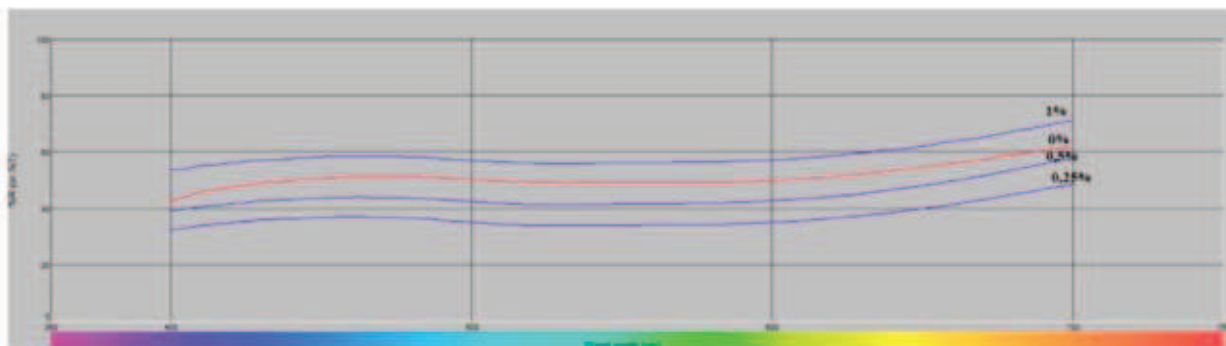
Dodanie mikrosfer polimerowych do PVC spowodowało zmiany połysku i barwy próbek

widoczne okiem nieuzbrojonym (rys. 1). Powierzchnia próbek uległa znaczącemu zmatowieniu, zaś PVC, który oryginalnie jest transparentny, po modyfikacji stracił transparentność i zmienił barwę na odcienie koloru białego. Badania spektrofotometryczne umożliwiły wyznaczenie wartości zaistniałych zmian barwy. Wyniki wartości średnich poszczególnych parametrów systemu CIE L*a*b* zestawiono w tabeli 1, zaś wykres spektrofotometryczny przedstawiono na rys. 5.

Tabela 1. Wyniki badań spektrofotometrycznych

Table 1. Results of spectrophotometrical research

Lp.	Właściwość	Zawartość mikrosfer, %				S
		0	0,25	0,5	1	
1.	L*	75,95	65,65 ^D	71,87 ^D	80,11 ^L	1,22
2.	a*	1,13	1,29 ^R	1,10 ^R	0,5 ^R	0,36
3.	b*	0,38	1,53 ^B	0,67 ^B	0,43 ^B	0,40
4.	C	1,19	1,89 ^B	1,28 ^B	0,63 ^B	0,85
5.	h°	341,57	340,91 ^B	341,37 ^B	341,37 ^B	0,81
6.	DEcmc	-	4,79	2,58	1,82	0,73



Rys. 5. Wykres pomiaru spektrofotometrycznego wygenerowany przez oprogramowanie urządzenia x-rite przedstawiający zależność współczynnika odbicia R od długości fali

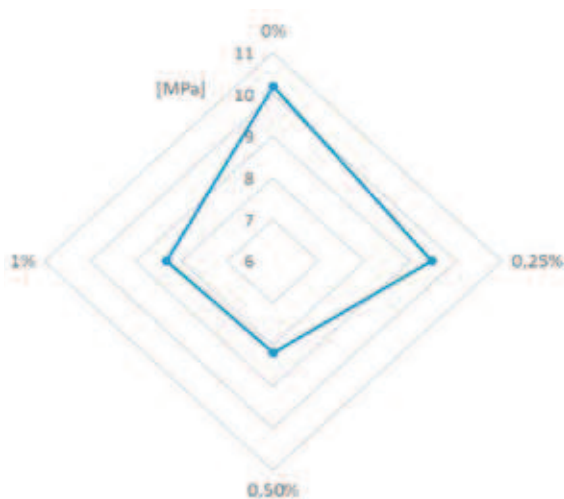
Fig. 5. Diagram of spectrophotometrical measurement obtained from software of device x-rite, showing the dependence of the reflectivity R of the wavelength

Otrzymane dane spektralne próbek PVC modyfikowanych mikrosferami wykazały spadek parametru L^* o 13% w wytłoczynach zawierających 0,25% wag. mikrosfer oraz o 6% w wytłoczynach zawierających 0,5% wag. mikrosfer w stosunku do tworzywa litego. Dodatek 1% wag. mikrosfer spowodował wzrost parametru L^* w stosunku do PVC litego o 6%. Najmniejsze wartości pozostałych parametrów $a^*b^*c^*$ wykazały próbki z największą zawartością mikrosfer (1% wag.). Na podstawie wykresu spektrofotometrycznego można stwierdzić, że największy

spektralny współczynnik odbicia ma próbka PVC zawierająca 1% mikrosfer polimerowych.

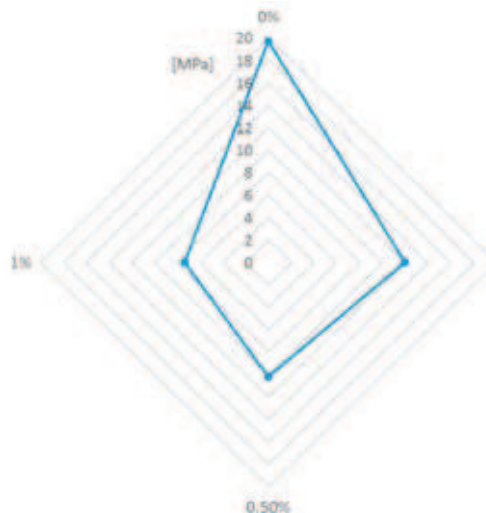
W ramach prowadzonych badań właściwości mechanicznych otrzymano wyniki modułu sprężystości, wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia przy zerwaniu próbek mikroporowatych, przedstawione w formie graficznej na rysunkach 6÷8.

Badania wykazały, że wartość modułu sprężystości (rys. 6) maleje wraz ze wzrostem zawartości mikrosfer od 7% w wytłoczynach zawierających 0,25% wag. do 18% w wytłoczy-



Rys. 6. Zależność modułu sprężystości E_t wytłoczyny od zawartości mikrosfer w plastyfikatorze PVC

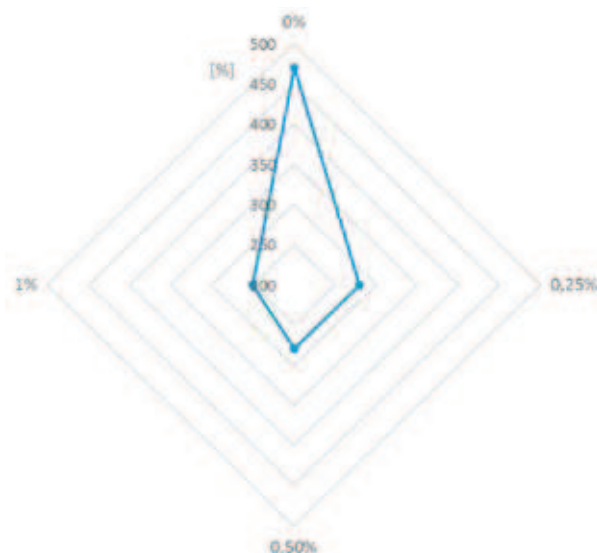
Fig. 6. Dependence of extrudate elastic modulus E_t on content of microspheres in plasticizer PVC



Rys. 7. Zależność wytrzymałości na rozciąganie σ_m wytłoczyny od zawartości mikrosfer w plastyfikatorze PVC

Fig. 7. Dependence of extrudate tensile strength σ_m on content of microspheres in plasticizer PVC

nach zawierających 1% wag. środka. Badania wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia przy zerwaniu również uległy obniżeniu na skutek modyfikacji. Wartość σ_m (rys. 7) znacząco spadła już przy zawartości mikro-sfer 0,25% wag. o około 40%. Wraz z dalszym zwiększaniem zawartości mikro-sfer nastąpił dalszy spadek wytrzymałości aż do 63% przy zawartości 1% wag. mikro-sfer. Oznaczone wydłużenie (rys. 8) również uległo obniżeniu o 40% w próbkach zawierających 0,25% wag. i 0,5% wag. środka i dalej o 57% w próbkach zawierających 1% wag. mikro-sfer.



Rys. 8. Zależność wydłużenia przy zerwaniu ϵ wytłoczyny od zawartości mikro-sfer w plastyfikatorze PVC
Fig. 8. Dependence of extrudate elongation ϵ on content of microspheres in plasticizer PVC

4. PODSUMOWANIE

Modyfikowanie tworzyw polimerowych w procesach przetwórstwa umożliwia otrzymywanie wyrobów o nowych właściwościach fizycznych, mechanicznych i użytkowych. Stwarza to możliwość poszukiwania nowych kierunków zastosowań tych materiałów. Przeprowadzona modyfikacja PVC środkiem porującym w postaci mikro-sfer polimerowych z czynnikiem porującym skutkowałą zmianami wszystkich badanych właściwości fizy-

ko-mechanicznych. Zmiany barwy na skutek modyfikacji widoczne okiem nieuzbrojonym potwierdziły badania spektrofotometryczne. O ile duże zmniejszenie masy wytworu jest zabiegiem celowym i korzystnym to pogorszenie właściwości mechanicznych o średnio 50% jest zjawiskiem niepożądanym i ogranicza możliwości aplikacyjne wytworów porowatych. Potencjalne obszary zastosowania badanych wytworów porowatych to izolacje kabli, rury, filtry w reaktorach ścieków mlekowych.

LITERATURA

1. Bociąga E., Palutkiewicz P.: Wpływ zawartości poroforu i warunków wtryskiwania na strukturę wyprasek z polipropylenu. *Polimery* 2011, 56, 10, 749-757.
2. Bieliński M., Muzyczuk P.: Ocena wytrzymałości na ściskanie próbek porowatego polipropylenu. *Polimery* 2011, 56, 4, 309-316.
3. Kozłowski M.: *Lightweight Plastic Materials, Thermoplastic Elastomers*, Praca zbiorowa pod red. Prof. Adel El-Sonbati, InTech, Croatia 2012.
4. Fraser B., Murphy C., Bunting F., *Profesjonalne zarządzanie barwą*. Helion, Warszawa 2012.
5. Garbacz T., Tor A.: Wpływ zawartości środka porującego na właściwości użytkowe zewnętrznych powłok kabli wytwarzanych metodą wytłaczania porującego. *Polimery* 2007, 52, 4, 286-476
6. Praca zbiorowa pod redakcją K. Wilczyńskiego: *Wybrane zagadnienia przetwórstwa tworzyw sztucznych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2011
7. Rabek J.F.: *Współczesna wiedza o polimerach*. Wydawnictwo PWN, Warszawa 2008.
8. Stasiak J.: *Wytłaczanie Tworzyw polimerowych. Zagadnienia wybrane*, Bydgoszcz 2007.
9. Tor-Świątek A., Sikora J.W.: Analiza wpływu modyfikacji poli(chloru winylu) mikro-sferami na strukturę geometryczną wytłoczyny. *Przemysł Chemiczny* 2013, 92, 4, 538-541
10. Tor-Świątek A.: Characteristic of physical structure of poly(vinyl chloride) extrudate modified with microspheres. *Polimery* 2012, 57, 7-8, 577-580.
11. Żach P.: Badania porowatych tworzyw sztucznych wykorzystywanych do produkcji foteli samochodowych. *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 2006, 6, 12-19.

Publikację przyjęto do druku: 28.06.16