

Kazimierz PISZCZEK*, Jolanta TOMASZEWSKA*, Katarzyna SKÓRCZEWSKA*,
Krzysztof LEWANDOWSKI*, Jacek MIROWSKI*, Marek MANIKOWSKI**

*Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. J. i J. Śniadeckich w Bydgoszczy,
Zakład Technologii Polimerów, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

** PTS Marmat, 62-020 Swarzędz, Jasień, ul. Tulipanowa 9

Kazimierz.piszczek@utp.edu.pl

Tworzywa polichlorowinyłowe modyfikowane Napętniaczem ligninocelulozowo-mineralnym

Streszczenie: W pracy przedstawiono analizę możliwości wykorzystania produktu ubocznego przemysłu meblarskiego jako napętniacza PVC. Omówiono sposób przygotowania napętniacza NLM i jego wpływ na właściwości przetwórcze i użytkowe PVC. Stwierdzono, że napętniacz NLM powoduje podobne skutki jak typowe napętniacze nieaktywne i może stanowić proekologiczną alternatywę dla powszechnie stosowanej kredy, także w produkcji rur elektroinstalacyjnych.

Słowa kluczowe: napętniacz ligninocelulozowo-mineralny, poli(chlorek winylu) PVC, kompozyty, właściwości przetwórcze i mechaniczne

MODIFICATION OF POLYCHLOROVINYL PLASTICS WITH LIGNOCELLULOSE - MINERAL FILLERS

Abstract: The paper presents an analysis of the possibility of using by-product from the furniture industry as the PVC filler. The method for preparing NLM filler and its effect on the processing and utility properties of PVC was presented. It was found that NLM filler causes similar effects as conventional inactive fillers and can provide eco-friendly alternative to the commonly used chalk, also in the production of pipes for electrical installation.

Keywords: lignocelluloses - mineral fillers, poly(vinyl chloride) PVC, composites, processing properties, mechanical properties

1. WSTĘP

Dogodną i często stosowaną w technologii materiałów polimerowych metodą jest modyfikacja fizyczna, która polega na wytwarzaniu mieszanin polimerów z substancjami pomocniczymi, w tym z napętniaczami. W zależności od budowy chemicznej, morfologii i postaci fizycznej oraz udziału w mieszaninie z polimerem, napętniacze w różny sposób wpływają na ostateczne właściwości otrzymanego tworzywa. Oprócz klasycznych napętniaczy proszkowych i włóknistych (np. kreda, kaolin, talk, włókna szklane), które nadal są z sukcesem stosowane, stopniowo wzrasta zainteresowanie nowymi grupami substancji, zarówno pochodzenia naturalnego jak i syntetycznego [1].

Stosowanie napętniaczy naturalnych, zwłaszcza z surowców odnawialnych, jest podyktowane dążeniem do wprowadzania technologii zgodnych z zasadami proekologicznych projektów „zielonej chemii” i „zielonej planety”. Postępowanie według tych zasad dotyczy wszystkich aspektów działalności człowieka. W produkcji wszelkich dóbr powstają strumienie produktów ubocznych, które stosunkowo łatwo można ponownie wykorzystać. Jednak w wielu przypadkach sensowne zagospodarowanie takich materiałów napotykać może na duże trudności. Do grupy takich materiałów należy tzw. „masa łapana” – produkt uboczny przemysłu meblarskiego. W jej skład wchodzi głównie biel tytanowa i celuloza. Taki skład powoduje, że potencjalnie może być dobrym

napełniaczem, gdyż dodatek napełniaczy celulozowo-ligninowych [2, 3] powoduje poprawę odporności cieplnej otrzymanych tworzyw. Jednak masa łapana zawiera także wodę i szybko ulega gniciu wskutek działania mikroorganizmów, tak tlenowych jak beztlenowych. Suszenie masy łapanej w podwyższonej temperaturze powoduje powstawanie twardych aglomeratów (rys. 1), które można jednak rozdrobnić do cząstek wielkości około $1\mu\text{m}$ i wykorzystać do modyfikacji PVC [4, 5]. Pierwszym etapem przetwórstwa PVC jest przygotowanie jego mieszanin z wszystkimi modyfikatorami. Dlatego, niezależnie od ich wpływu na właściwości tworzywa, duże znaczenie ma szybkie i dokładne ich dozowanie do mieszalnika, co związane jest z ich gęstością nasypową.

2. CEL PRACY

Celem niniejszej pracy było opracowanie sposobu przygotowania napełniacza ligninocelulozowo-mineralnego z „masy łapanej” i ocena możliwości jego zastosowania do modyfikacji mieszanek twardego PVC w perspektywie wykorzystania otrzymanych kompozytów do produkcji cienkościennych rur elektroinstalacyjnych.

3. METODYKA BADAŃ

3.1. MATERIAŁY

W badaniach stosowano mieszanek twardego PVC-S57 zawierającą stabilizatory termiczne, modyfikatory udarności, kredę i substancje smarujące (receptura zastrzeżona stosowana w zakładzie P.T.S. Marmat Sp. z o.o.), oraz „masę łapaną” o zawartości wody około 25–30 % wag. (ZBW CHEMUS, Poznań). W dalszej części pracy mieszanek bazową oznaczono symbolem DB. Jako surfaktant stosowano kwas oleinowy (Aldich).

3.2. PRZYGOTOWANIE NAPEŁNIACZA

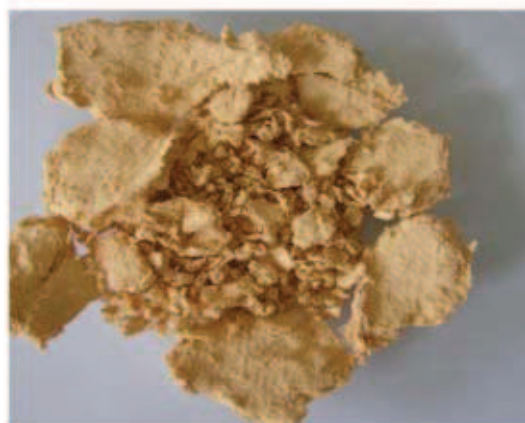
Napełniacz ligninocelulozowo-mineralny (NLM) przygotowano metodą wolnego su-

szczenia w temperaturze $25\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Postępowanie to umożliwia uzyskanie NLM w postaci niezbrylonej (rys. 2). Stosowanie substancji zapobiegających zbrylaniu (surfaktantów) [6, 7] okazało się zbyt kosztowne. Po wysuszeniu masa łapana zawierała nadal około 3 % wag. wody, około 55 % wag. substancji organicznych, głównie celulozy i około 42 % wag. substancji mineralnych, głównie bieli tytanowej TiO_2 . Około 2 % wag. suchej masy stanowi tlenek żelaza Fe_2O_3 , który powoduje jej jasnobrązowe zabarwienie.



Rys. 1. Obraz masy łapanej suszonej w temperaturze $100\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 1. The image of the sludge mass dried at the temperature of $100 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$



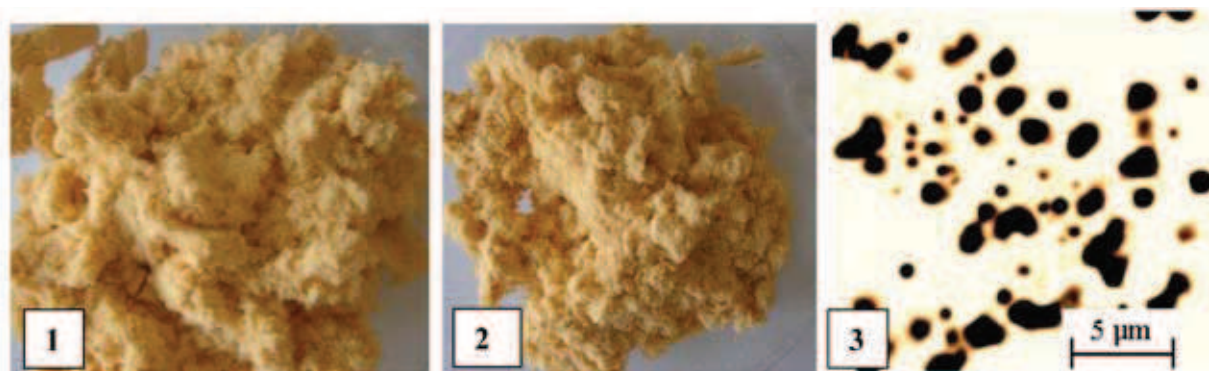
Rys. 2. Obraz masy łapanej suszonej w temperaturze $25\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 2. The image of the sludge mass dried at the temperature of $25 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$

Otrzymany materiał bardzo łatwo ulega rozdrobnieniu w młynku udarowym do cząstek o wielkości około $1\mu\text{m}$ (rys. 3.1 i 3.2). W obu przypadkach cząstki napełniacza mają zaokrąglone kształty, w przemyśle obecne są także większe ich skupiska (rys. 3.3).

dzono, rozdrobniono i w temperaturze $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ sprasowano na płytki o grubości 4 mm i 2 mm, z których wycięto kształtki do dalszych badań.

Twardość kompozytów oznaczono metodą Shore'a (skala D) zgodnie z normą PN-ISO 868, gęstość materiałów oznaczono za pomocą pik-



Rys. 3. Obrazy masy łapanej suszonej w temp. $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ po rozdrobnieniu w młynku udarowy (światło odbite): 1–bez dodatku surfaktantów, 2–z dodatkiem 1 % wag. kwasu oleinowego, 3 – cząstki napełniacza (światło przechodzące)

Fig. 3. The images of the sludge mass dried at $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ after grinding in the impact mill (reflected light: 1 without the addition of surfactants, 2) with 1 wt%. oleic acid, 3 – particles of filler (transmitted light)

3.3. OTRZYMYWANIE KOMPOZYTÓW I ICH BADANIA

Rozdrobniony napełniacz NLM suszony bez dodatku kwasu oleinowego wymieszano z mieszką PVC, a następnie przetworzono metodą ugniatania w gniotowniku plastografometru Brabendera. Zawartość napełniacza w osnowie polimerowej wynosiła 1, 3, 5, 10, 15 % wag. w stosunku do udziału mieszanki PVC. Ugniatanie prowadzono w nastawionej temperaturze komory $193\text{ }^{\circ}\text{C}$, szybkość obrotowa szybszego rotora wynosiła 30 min^{-1} , masa wsadu 66 g, czas 15 min, frykcja 2:3. Podczas ugniatania rejestrowano temperaturę masy wsadu i moment obrotowy rotorów w funkcji czasu. Proces ugniatania wykonano w pięciu powtórzeniach. Z otrzymanych plastogramów określono wartości charakteryzujące proces ugniatania badanych mieszanin oraz dokonano oceny przetwarzalności mieszanin. Po rozładowaniu komory otrzymane kompozyty ochłodzi-

li. Stabilność termiczną oznaczono metodą czerwieni Kongo zgodnie z PN-91 C-89291/14. Właściwości mechaniczne przy statycznym jednoosiowym rozciąganiu oznaczono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Tira-Test 2200 (Niemcy) z oprogramowaniem firmy Matest (Polska) w temperaturze $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ zgodnie z normą PN-EN ISO 527. Prędkość rozciągania wynosiła 10 mm/min, oznaczanie modułu sprężystości przy statycznym rozciąganiu prowadzono z prędkością 1 mm/min. Udarność oznaczono na kształtkach bez karbu zgodnie z normą PN-EN ISO 170-1 za pomocą młota Charpy'ego J (Niemcy) o energii początkowej młota 4 J.

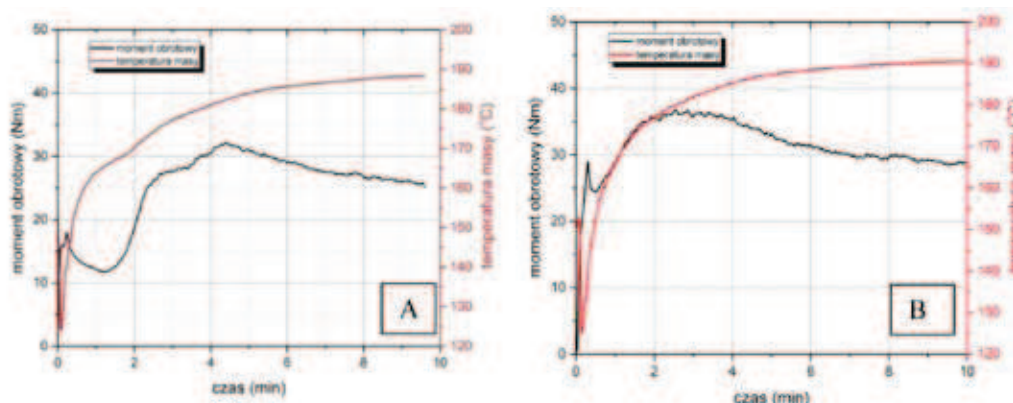
Przeprowadzono także oznaczenie masowego wskaźnika szybkości płynięcia MFR. Pomiar prowadzono za pomocą kapilarnego plastometru obciążnikowego własnej konstrukcji [8] zgodnie z normą PN-EN ISO 1133 w temperaturze $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ pod obciążeniem 21,6 kg stosując kapilarę o przekroju kołowym i L/D równym 8/2 mm. Wykonano po 10 powtórzeń każdego pomiaru.

4. ZESTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

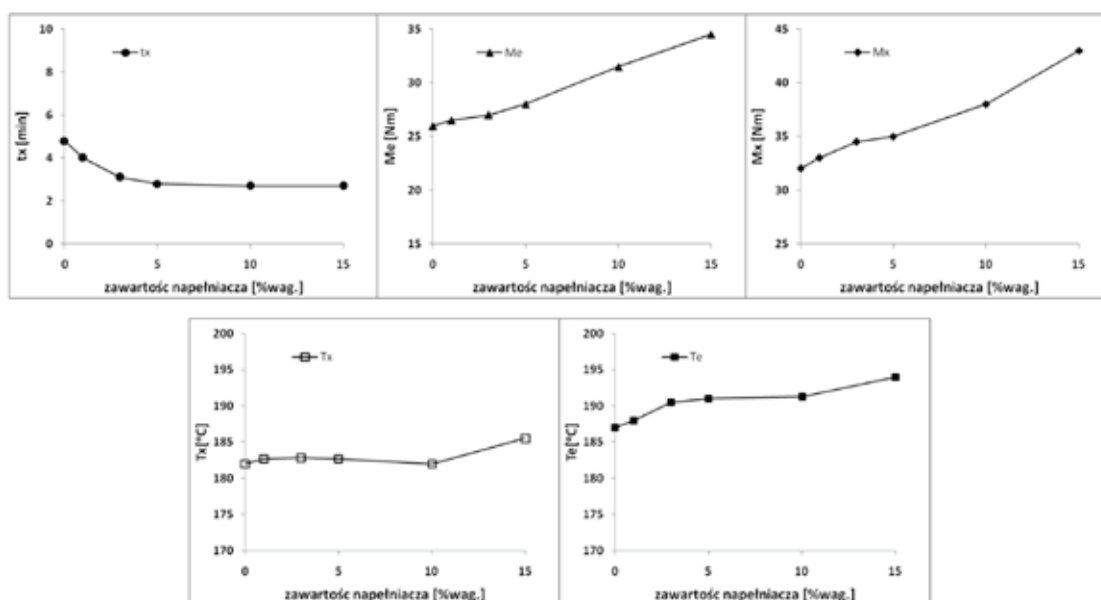
4.1. WŁAŚCIWOŚCI PRZETWÓRCZE

Przykładowe plastogramy zarejestrowane podczas uplastyczniania mieszanek przedstawiono na rys. 4, zaś na rys. 5 zależność charakterystycznych punktów plastogramów [9] w funkcji zawartości napełniacza NLM.

Z analizy przedstawionych zależności wynika, że dodatek do 5% wag. NLM do mieszanki PVC nie powoduje istotnych zmian w przebiegu ich uplastyczniania. Maksymalny moment obrotowy przy tej zawartości napełniacza zmienia się w granicach od 32 do 35 Nm, dalszy wzrost zawartości NLM powoduje stopniowy wzrost wartości M_x do 45 Nm. Do 5% wag. zawartości napełniacza NLM następuje



Rys. 4. Plastogram ugniatania bazowej mieszanki DB (A) i mieszanki DB z dodatkiem 10 % wag. NLM
 Fig. 4. Torque curve of origin PVC blend DB (A) and DB blend with 1wt% of NLM



Rys. 5. Zależność charakterystycznych punktów plastogramów w funkcji zawartości napełniacza NLM. Oznaczenia: t_x – czas osiągnięcia punktu żelowania, M_e – moment obrotowy w punkcie końcowym M_x – maksymalny moment obrotowy w punkcie żelowania, T_x – temperatura w punkcie żelowania, T_e – temperatura w punkcie końcowym
 Fig. 5. The relationship of characteristic points of torque curve as a function of NLM content: t_x – time to reach the fusion point M_e – the torque at the equilibrium state M_x – maximum value of torque at the fusion, T_x – the real temperature at the fusion point, T_e – the real temperature at the equilibrium state

skrócenie czasu osiągnięcia punktu żelowania t_x , przy dalszym wzroście zawartości napełniacza czas ten nie ulega już zmianie. Temperatura w punkcie żelowania T_x praktycznie nie ulega zmianom, gdy zawartość napełniacza w mieszance wynosi do 10% wag. Jej wartość mieści się w zakresie 181–183 °C. Wprowadzenie 15% wag. powoduje wzrost tej temperatury do ok. 185 °C. Podobnie niewielkie różnice charakteryzują moment obrotowy i temperaturę w końcowym punkcie ugniatania w przypadku mieszanek zawierających do 5% wag. napełniacza. Wprowadzenie większej zawartości NLM wpływa na zwiększenie wartości M_e i T_e . Można więc przewidywać, że zastosowanie do 5% wag. napełniacza NLM nie spowoduje istotnych zmian w warunkach prowadzenia procesu uplastyczniania modyfikowanych mieszanin w urządzeniach przetwórczych.

Na rys. 6 przedstawiono zmiany wartości masowego wskaźnika płynięcia (MFR) w funkcji zawartości NLM w kompozycie. Właściwości reologiczne kompozytów zawierających do 5% wag. napełniacza zmieniają się w niewielkim stopniu w stosunku do wartości MFR tworzywa bazowego nienapełnionego NLM. Wprowadzenie większej ilości NLM powoduje wyraźne

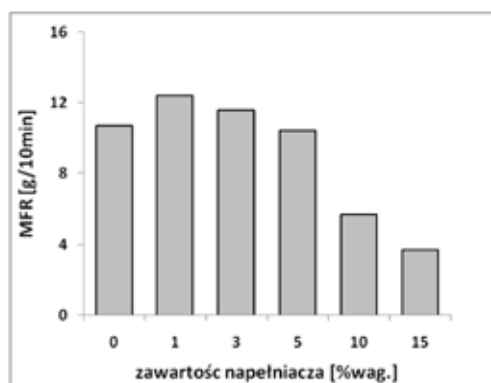
zmniejszenie wartości MFR, nawet o 70% w przypadku 15 % wag. zawartości napełniacza. Jednak nie powinno to powodować utrudnień w procesie wytaczania rur elektroinstalacyjnych, gdyż materiały polimerowe o małej wartości MFR są zalecane do przetwórstwa metodą wytłaczania.

Napełniacz NLM nie powoduje zmian stabilności termicznej kompozytów. Niezależnie od zawartości napełniacza, czas, po jakim następuje destrukcja kompozytu i wydzielenie chlorowodoru wynosił 21–22 min i jest podobny do czasu stabilności termicznej nienapełnionego PVC (21 min).

4.2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOMECHANICZNE

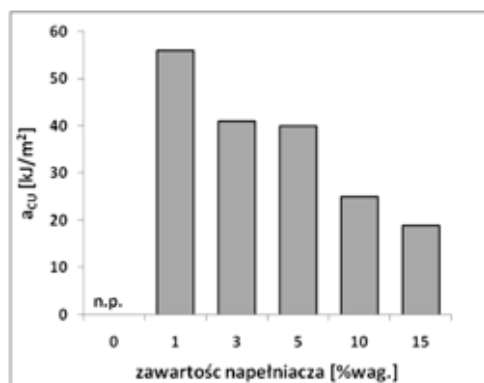
Na rys. 7 przedstawiono udarność w funkcji zawartości napełniacza NLM.

Próbki PVC niezawierające napełniacza nie pękały (na rys. 6 oznaczone jako n. p.). Wzrost zawartości napełniacza powoduje zmniejszenie udarności otrzymanych kompozytów. Spośród tworzyw modyfikowanych wystarczającą w produkcji rur elektroinstalacyjnych udarnością charakteryzują się tworzywa zawierające do 5 % wag. napełniacza.



Rys. 6. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia w funkcji zawartości napełniacza NLM w kompozycie

Fig. 6. The melt flow rate MFR as a function of the NLM content in the composite

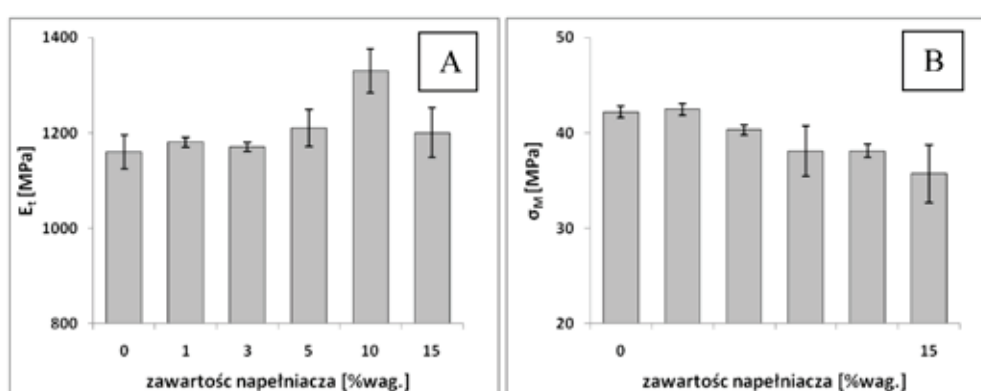


Rys. 7. Udarność w funkcji zawartości napełniacza NLM

Fig. 7. The impact strength as a function of the NLM content

Moduł sprężystości przy rozciąganiu (rys. 8 A) kompozytów PVC/NLM nie zmienia się znacząco w całym zakresie analizowanego stężenia NLM i jest większy niż w przypadku nienapełnionego PVC. Największą wartością E_t charakteryzował się kompozyt zawierający 10 % wag. NLM (wzrost o ok. 15% w porównaniu do tworzywa referencyjnego). Wprowadzenie napełniacza NLM spowodowało także tylko nieznaczne zmniejszenie wartości wytrzymałości na rozciąganie σ_M (rys. 8 A).

Upłastycznianie mieszanek PVC zawierających napełniacz NLM przebiega podobnie jak w przypadku mieszanki nienapełnionej. Wprowadzenie napełniacza w ilości do 5% wag. nie zmienia znacząco właściwości mechanicznych materiału modyfikowanego w porównaniu do nienapełnionej osnowy PVC. Również właściwości reologiczne kompozytów zawierających do 5% wag. nie różnią się znacznie od właściwości nienapełnionego PVC.



Rys. 8. Zależność wartości modułu sprężystości przy rozciąganiu E_t (A) oraz wytrzymałości na rozciąganie σ_M (B) w funkcji zawartości napełniacza NLM

Fig. 8. The modulus of elasticity E_t (A) and the tensile strength σ_M (B) as a function of the NLM content

5. PODSUMOWANIE

Przygotowanie napełniacza NLM można wykonać w procesie suszenia masy łapanej w warunkach naturalnych bez konieczności stosowania dodatkowych urządzeń suszarniczych, przy czym dodatek substancji antyzbrylających nie jest konieczny. Rozdrabnianie w młynie udarowym pozwala na otrzymanie napełniacza ligninocelulozowo-mineralnego NLM o wielkości cząstek kulistych około 1 μ m. Napełniacz ten charakteryzuje się małą gęstością nasypową, co może powodować problemy z jego równomiernym dozowaniem do szybkoobrotowego mieszalnika przemysłowego.

Oznaczone właściwości tworzyw z napełniaczem NLM prowadzą do wniosku, że powoduje on podobne skutki jak typowe napełniacze nieaktywne [5, 10], gdyż rozdrobnione włókna celulozowe nie wpływają na poprawę właściwości wytrzymałościowych PVC. Napełniacz NLM może jednak stanowić proekologiczną alternatywę dla powszechnie stosowanej kredy, także w produkcji rur elektroinstalacyjnych.

BIBLIOGRAFIA

1. Jesinowski T.: Napełniacze jako komponenty zaawansowanych kompozytów polimerowych – teraźniejszość i przyszłość. VI Konferencji Naukowa Materiały Polimerowe Pomierania-Plast 2016; s. 28.

2. Hui Zhou, Chunfei Wu, Jude A. Onwudili, Aihong Meng, Yanguo Zhang, Paul T. Williams: Effect of interactions of PVC and biomass components on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) during fast co-pyrolysis. RSC Advances 2015; 15, s.11371.
3. Klapiszewski Ł., Pawlak F., Tomaszewska J., Jesinowski T.: Preparation and characterization of novel PVC/silica-lignin composites. Polymers 2015; 7, s. 1767.
4. Borysiak S., Paukszta D., Piszczek K., Urbaniak W.: Sposób otrzymywania kompozytów poprzez przetwarzanie suspensyjnego polichlorku winylu z napęczniaczami lignocelulozowo-mineralnymi. PAT. RP 213753, 2012.
5. Wypych G.: Handbook of fillers. Chem. Tech. Pub., Toronto 2000.
6. Zajchowski S., Piszczek K., Tomaszewska J.: Żelowanie nieplastyfikowanego polichlorku winylu w procesie przetwórstwa. Polimery 2001; 2, s. 233.
7. Kronberg B., Holmberg K., Lindman B.: Surface Chemistry of Surfactants and Polymers. Wiley 2014.
8. Piszczek K., Skórczewska K., Sterzyński T.: The estimation of adhesive riction of molton polimer by flow throught a capillary rheometer. Polimery 2009, 54(4), s. 296.
9. Skórczewska K., Chmielewska D., Piszczek K., Tomaszewska J., Sterzyński T.: Wytwarzanie nanokompozytów PVC/CNT z zastosowaniem czynników dyspergujących. Chemik 2011; 4 s. 337.
10. Obłój-Muzaj M., Świerz-Motysia B., Szablowska B.: Polichlorek winylu. WNT Warszawa 1997.

Data przyjęcia publikacji do druku: 11-07-16

Badania zostały wykonane w ramach projektu NCBR nr POIR.01.01.01-00-0558/15-00.