

JOACHIM STASIEK

Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych „Metalchem” Toruń
ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń
e-mail: sekretariat@ipts-metalchem.torun.pl

Wpływ rozwiązań konstrukcyjnych ślimaków układów uplastyczniających oraz warunków procesu wytłaczania na właściwości kompozytu polipropylenowego

Streszczenie — Zbadano wpływ konstrukcji ślimakowych układów uplastyczniających i warunków procesu wytłaczania na właściwości kompozytu polipropylen/napelniacz mineralny. Stwierdzono, że korzystną efektywnością mieszania charakteryzuje się układ uplastyczniania dwuślimakowy współbieżny, który umożliwia kontrolowanie przebiegu procesu, a dzięki temu uzyskanie takiej samej historii termiczno-mechanicznej poszczególnych cząstek mieszaniny.

Słowa kluczowe: wytłaczanie, ślimakowy układ uplastyczniający, konfiguracja ślimaków, polipropylen, napelniacz mineralny, warunki wytłaczania, właściwości kompozytu.

THE EFFECTS OF CONSTRUCTIONAL SOLUTIONS OF PLASTICIZING SCREW CONFIGURATIONS AND EXTRUSION CONDITIONS ON POLYPROPYLENE COMPOSITE PROPERTIES

Summary — Polypropylene (PP) composites were extruded with various mineral fillers (synthetic microsilica, surface modified chalk, talc, talc-dolomite) (Tables 1 and 2) and with compatibilizer (polypropylene grafted with maleic anhydride). Various extruders have been used: single-screw extruder (symbol I) or two types of corotating twin-screw extruders [symbol II (Figs. 1 and 2) and symbol III (Fig. 3)]. The effects of constructional features of the screws of plasticizing systems, especially of corotating twin-screw one, and rotational speed of the screws (n) on the composites properties were investigated (Tables 3—5). Namely, the effects of rotational speed of the screws on the following properties were determined: maximum tensile stress (σ_M , Fig. 4), Charpy notched impact strength (a_{cN} , Fig. 5), melt flow rate (MFR , Fig. 9), screws' drive energy consumption (Fig. 6), crystallization degree (X) and degree of filler dispergation in PP (Figs. 7 and 8). It was found that corotating twin-screw plasticizing system shows better characteristics of mixing effectiveness than single-screw one. Additionally, corotating twin-screw system makes possible the control of mixing process and this way allows obtaining the same thermo-mechanical history of the particles of the blend. It was observed the composite properties depend both on its composition and the way of introducing to the extruder.

Key words: extrusion, screw plasticizing system, screws configuration, polypropylene, mineral filler, extrusion conditions, composite properties.

Na właściwości tworzyw napełnianych [1—12] wpływa nie tylko rodzaj (w tym chemicznie czynna preparacja) i udział masowy napełniacza oraz obecność środków wspomagających mieszanie, ale również rozwiązanie konstrukcyjne układu uplastyczniającego, zwłaszcza charakterystyka geometryczna ślimaków, a także warunki procesu wytłaczania.

Odpowiedni dobór elementów geometrycznych ślimaków oraz warunków procesu wytłaczania umożliwia znaczne polepszenie właściwości tworzyw napełnianych, w szczególności właściwości mechanicznych i walorów użytkowych, w tym jakości powierzchni wytworów uzyskiwanych metodami wytłaczania lub wtryskiwania.

Elementy geometryczne ślimaków determinują zjawisko zdyspergowania i rozprowadzenia ziaren napeł-

niacza, zwłaszcza w warunkach dużej szybkości obrotowej ślimaków. W znacznym stopniu od tych elementów zależy także poziom degradacji polipropyleny.

W naszej wcześniejszej pracy [11] zdyspergowanie napełniacza w kompozycie polipropylen (PP) + 30—50 % mas. kredy ocenialiśmy na podstawie chropowatości powierzchni wewnętrznej wytłoczonej rury. Gładką powierzchnią wewnętrzną charakteryzowały się rury otrzymane z zastosowaniem konfiguracji ślimaków o dużej efektywności mieszania kompozytu przed strefą odgazowania cylindra wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej.

W pracy [2] określiliśmy wpływ cech konstrukcyjnych współbieżnych dwuślimakowych układów uplastyczniających na stopień degradacji PP. Z innych badań przedstawionych w [13] wynika, że od warunków pro-

wadzenia procesu wytłaczania dwuślimakowego współbieżnego, zwłaszcza od szybkości obrotowej ślimaków, zależą wybrane właściwości kompozytów polipropylenu.

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu cech konstrukcyjnych ślimakowych układów uplastyczniających (zwłaszcza dwuślimakowego układu współbieżnego) oraz szybkości obrotowej ślimaków na właściwości kompozytu polipropylenu. Badania te mają ważny aspekt naukowy i praktyczny. Do badań wybrano polipropylen ze względu na jego rosnący udział w przetwórstwie, łatwość przetwarzania i możliwość modyfikowania.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Badania rozpoznawcze wykonane w Instytucie Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych „Metalchem” w Toruniu dotyczące wpływu warunków wytłaczania na właściwości mechaniczne kompozytów polipropylenu izotaktycznego o symbolu „Malen P J-400” i „Malen P J-601” produkcji PKN Orlen S.A. wykazały, że w przy-

Napełniacze stanowiły:

- mikrokrzemionka syntetyczna (odpad produkcyjny, Instytut Materiałów Ogniotrwałych, Gliwice);
- modyfikowana powierzchniowo kreda „Extra 1” (ZPSCHiM Piotrkowice);
- talk „M15” (Mondo Minerals, Finlandia);
- talk „SE Super” (talk-dolomit firmy Luzenac Naintsch Graz, Austria).

Tabela 1. Charakterystyka badanych polipropylenów
Table 1. Characteristics of polypropylene samples investigated

Właściwości, jednostka	„Malen P J-400”	„Orevac CA 100”
Wskaźnik szybkości płynięcia, g/10 min	$MFR_{(230,2,16)} = 2,5-3,5$	$MFR_{(190,0,325)} = 10$
Napężenie zrywające, MPa	32	21
Udarność z karbem wg Izoda, kJ/m ²	5,0	—
Temperatura mięknięcia wg Vicata, °C	150	140

Charakterystykę stosowanych granulatów i napełniaczy przedstawiają odpowiednio tabela 1 i 2. Jako środ-

Tabela 2. Charakterystyka wybranych nieorganicznych napełniaczy proszkowych
Table 2. Characteristics of selected powdered mineral fillers

Napełniacz	Skład chemiczny, %	Gęstość normalna kg/m ³	Gęstość nasypowa kg/m ³	Twardość w skali Mohsa	Postać geometryczna	Wymiary ziaren 98 % mas. μm	Współczynnik kształtu
„Extra 1”	CaCO ₃ —98 SiO ₂ —0,6 Al ₂ O ₃ —0,5 Fe ₂ O ₃ —0,2	2,6—2,7	0,7—0,95	3	sześcian	10	1
„M15”	MgO—31 SiO ₂ —60 Al ₂ O ₃ —0,5 CaO—0,1 FeO—2,2	2,75	0,3	1	plytka	22	5—100
„SE-Super”	MgO—22 SiO ₂ —17 CaO—23	2,8	0,66	3—4	plytka	12	5—100
Mikrokrzemionka	SiO ₂ —min. 88 CaO—0,5 K ₂ O + Na ₂ O—10,2	2,6	0,13		wielościąg	15	5—20

padku stosowania polipropylenu „J-601” (o większym wskaźniku szybkości płynięcia) wpływ warunków wytłaczania był stosunkowo niewielki. Na tej podstawie do dalszych badań doświadczalnych wytypowano PP o mniejszym wskaźniku szybkości płynięcia, czyli typ „Malen P J-400”. Ponadto do badań użyto polipropylenu funkcjonalizowanego (szczepionego bezwodnikiem maleinowym — zawartość ok. 1 %) firmy Atofina o symbolu „Orevac CA100”, jako kompatybilizatora.

ki ułatwiające wytłaczanie wykorzystywano stearynian wapnia „Ergoterm SC” firmy Boryszew i amid olefinowy „Armoslip CP” firmy Akzo Nobel.

Linie technologiczne

Badania napełniania polipropylenu w procesie wytłaczania ślimakowego wykonywano za pomocą laboratoryjnych linii technologicznych wytłaczania z granulo-

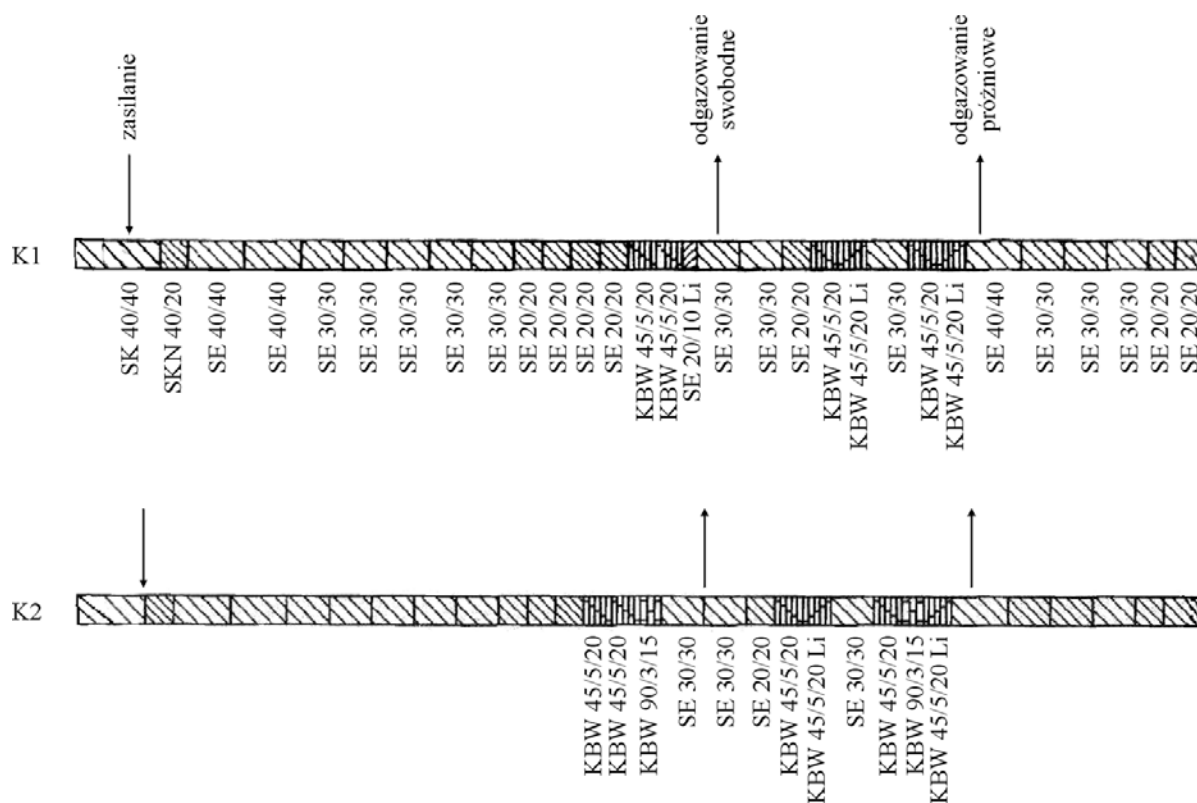


Rys. 1. Układ uplastyczniający wytłaczarki typu „BTSK 20/40D”, firmy Bühler z odwróconą górną częścią cylindra (w dolnej części cylindra widoczne ślimaki)

Fig. 1. Plasticizing system of Bühler “BTSK 20/40D” type extruder (cylinder opened, in the lower part of it the screws are visible)

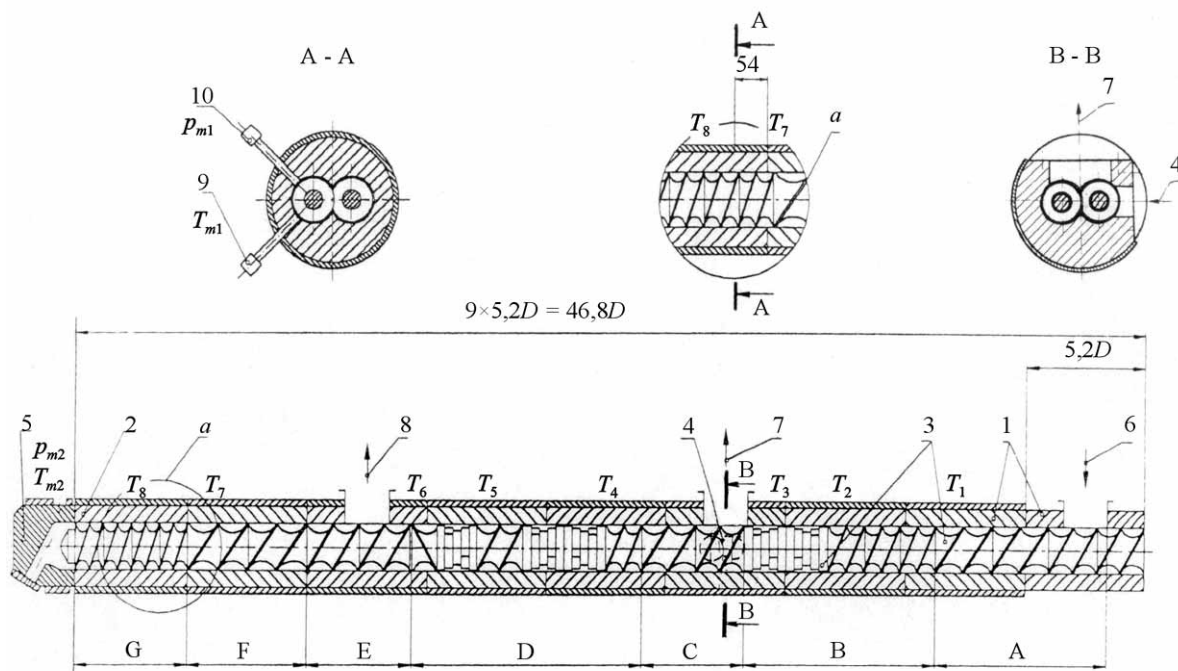
waniem, których podstawowym urządzeniem była jedna z następujących wytłaczarek:

I. Jednoślimakowa firmy Brabender — średnica ślimaka (D) = 19 mm, długość (L) = 25D; ślimak był wyposażony w elementy intensywnego ścinania i mieszania [14].



Rys. 2. Schematy konstrukcji ślimaków wytłaczarki współbieżnej typu „BTSK 20/40D” firmy Bühler. K1 — Ślimak z dwiema strefami odgazowania; K2 — ślimak o konfiguracji jak K1 z tym, że na pierwszym odcinku segmentów ugniatających przed strefą swobodnego odgazowania dokonano zmiany segmentu transportującego o symbolu SE 20/20 oraz segmentu dławiącego SE 20/10 L na segment ugniatający o symbolu KBW 90/3/15, natomiast w trzecim odcinku segmentów ugniatających umieszczono dodatkowy segment ugniatający również o symbolu KBW 90/3/15. Symbole: SK — segment transportujący jednozwojowy, SE — segmenty dwuzwojowe transportujące, SKN — segment jedno- i dwuzwojowy i stojące za nimi liczby: pierwsza — skok uzwojenia, druga — długość segmentu; KBW — segmenty ugniatające i stojące za nim liczby: pierwsza — kąt między osiami symetrii krzywek (tarcz), druga — liczba elementów krzywkowych (tarcz), trzecia — długość segmentu oraz litery: kierunek pochylenia pozornej linii śrubowej elementów krzywkowych (kierunek lewy — litery L, kierunek prawy — brak liter)

Fig. 2. Schemes of the screws of Bühler “BTSK 20/40D” corotating extruder. K1 — screw with two degassing zones. K2 — screw configuration similar to K1 but in the first section of kneading zones before the degassing zone the following changes have been done: the transporting segment (symbol SE 20/20) and throttling segment (SE 20/10 L) the kneading segment KBW 90/3/15 were replaced; in the third section of kneading segments an additional kneading segment (KBW 90/3/15 also) was placed. Symbols: SK — single-winded transporting segment; SE — double-winded transporting segment; SKN — single- and double-winded segment, digits mean: first one — screw pitch, second one — segment length; KBW — kneading segment, digits mean: first one — angle between cams’ axes, second one — number of cam elements, third one — segment length. Letter: direction of inclination of the apparent screw line of cam elements (left direction — letter L, right direction — missing letter)



Rys. 3. Schemat układu uplastyczniającego współbieżnego wylączarki dwuślimakowej typu „2T40Wx45D” konstrukcji IPTS „Metalchem”; 1 — segmenty cylindra, 2 — segment badawczo-pomiarowy cylindra z otworami do poboru próbek tworzywa napelnionego, 3 — segmenty ślimaka, 4 — obszar bocznego wprowadzania napelniacza, 5 — głowica wielootworowa, 6 — tworzywo polimerowe, 7 — odgazowanie swobodne, 8 — odgazowanie próżniowe, 9 — czujnik temperatury tworzywa, 10 — czujnik ciśnienia tworzywa. Strefy ślimaka: A — zasilania, B — uplastyczniania, C — odgazowania swobodnego, D — intensywne mieszania kompozytu, E — odgazowania próżniowego, F — dozowania, G — strefa badawczo-pomiarowa; T_1 — T_8 — kolejne strefy grzejno-ochładzające cylindra, T_{m1} i T_{m2} — czujniki temperatury tworzywa, p_{m1} i p_{m2} — czujniki ciśnienia tworzywa

Fig. 3. Scheme of the plasticizing system of corotating twin-screw extruder type “2T40Wx45D” designed by IPTS “Metalchem”: 1 — cylinder segments, 2 — test segment with the holes for drawing of filled samples, 3 — screw segments, 4 — area of side feeding of a filler, 5 — multi-strand extrusion head, 6 — polymeric material, 7 — free degassing system, 8 — vacuum degassing system, 9 — polymer temperature sensor, 10 — polymer pressure sensor. Screw zones: A — feeding zone, B — plasticizing zone, C — free degassing zone, D — zone of intensive mixing of a composite, E — vacuum degassing zone, F — metering zone, G — measuring zone; T_1 — T_8 — cylinder heating-cooling zones; T_{m1} and T_{m2} — polymer temperature sensors; p_{m1} and p_{m2} — polymer pressure sensors

II. Dwuślimakowa współbieżna typu „BTSK 20/4 OD” firmy Bühler ($D = 20$ mm, $L = 40D$) charakteryzująca się dzielonym wzdłużnie cylindrem (rys. 1). Schematy ślimaków tej wylączarki przedstawia rys. 2.

III. Dwuślimakowa współbieżna „2T40Wx45D”, konstrukcji Instytutu Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych (IPTS) „Metalchem”, Toruń. Schemat układu uplastyczniającego tej wylączarki przedstawiono na rys. 3.

Otrzymywanie kompozytów

Za pomocą wylączarek I—III sporządzano w odpowiednich warunkach kompozyty PP zawierające następujące napelniacze:

— Wylączarka I — mikrokrzemionka (30 % mas.), temperatura cylindra = 240 °C, temperatura głowicy = 230 °C.

W celu uzyskania korzystniejszego rozprowadzenia napelniacza kompozyt wylączano powtórnie, tzn. realizowano proces wylączania dwukrotnego; szybkość obrotowa ślimaka w pierwszym i drugim procesie wylączania odpowiednio $v_1 = 2,5$ s⁻¹ i $v_2 = 1,66$ s⁻¹.

— Wylączarka II

a) mikrokrzemionka (30 % mas.), temperatura stref grzejnych cylindra i głowicy = 180—200 °C, szybkość obrotowa ślimaków = 6,33 s⁻¹;

b) kreda „Extra 1” i talk „M15”; temperatura stref grzejnych cylindra i głowicy = 195 °C, podciśnienie w strefie odgazowania cylindra — 0,07 MPa, szybkość obrotowa ślimaków = 4,25—5 s⁻¹.

Do zasobnika wylączarek I i II doprowadzano mieszaninę PP z napelniaczem za pomocą dozownika objętościowego. Stabilizacja całego procesu wylączania z granulowaniem następowała po ok. 20 min.

— Wylączarka III

a) kreda „Extra 1” (40 % mas.) wprowadzana do układu uplastyczniającego wylączarki za pomocą podajnika bocznego (rys. 3, poz. 4): bez kompatybilizatora (A1) i z kompatybilizatorem „Orevac CA100” (A2);

b) kreda „Extra 1” (40 % mas.) wprowadzana do układu uplastyczniającego jednocześnie przez zasobnik wylączarki łącznie z PP (w ilości 20 % mas.) i za pomocą podajnika bocznego (w ilości 20 % mas.) (B);

c) talk „SE-Super” (30 % mas.) wprowadzano do układu uplastyczniającego wylączarki za pomocą podajnika bocznego (C).

Wszystkie napełniacze wprowadzano w następujących warunkach: temperatura stref grzejnych cylindra 175—195 °C, temperatura głowicy 195 °C, podciśnienie w strefie odgazowania cylindra 0,07 MPa, szybkość obrotowa ślimaków 3—8,33 s⁻¹. Składniki kompozytu były doprowadzane do wylączarki za pomocą dozowników masowych ze stałą łączną wydajnością 40 kg/h i dokładnością dozowania ±0,5 %. Napełniacze do układu uplastyczniającego wylączarki wprowadzano za pomocą podajnika bocznego (tj. do strefy ślimaków, w której tworzywo jest już w stanie plastycznym) lub jednocześnie z PP przez zasobnik wylączarki i dwuślimakowy podajnik boczny. Stabilizacja cieplna wylączarki następowała po ok. 120 min, natomiast stabilizacja całego procesu wylączania z granulowaniem — po ok. 30 min.

Metody badań

Próbki do badań wykonywano metodą wtryskiwania tłokowego. Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie względne przy maksymalnym naprężeniu rozciągającym (odpowiednio σ_M i ε_M) oraz współczynnik sprężystości (E_t) wyznaczono z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej typ „TIRAtest 27025” firmy TIRA GmbH Schalkau, Niemcy, prędkość przesuwu szczęk 50 mm/min (według PN-EN ISO 527:1996 wioselka typu 1A). Udarność z karbem (a_{cN}) oznaczano za pomocą młota Charpy typ PSW 0,4 firmy Werkstoffprüfmaschinen, Lipsk, Niemcy, według PN-EN ISO 179-1. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) został wyznaczony z zastosowaniem plastomeru obciążnikowego typu „LMI 4003” firmy Dynisco, USA, według PN-EN ISO 1133.

Metodą STA (jednoczesna analiza DSC i TG) przy użyciu analizatora „STA 625” firmy Polymer Labs. określano temperaturę topnienia i obliczano stopień krystaliczności (X). Stopień zdyspergowania napełniacza w polipropylenie oceniano na podstawie zdjęć przelomów próbek płytek w ciekłym azocie. Zdjęcia wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego typ „Jed JSM 5500 LV” w CBMiM PAN w Łodzi. Badania spektroskopowe prowadzono tylko w przypadku kompozytów, w których podczas modyfikowania polimeru zastosowano promotor dyspergowania napełniacza, tj. polipropyleń funkcjonalizowany bezwodnikiem maleinowym. Do oceny powstawania wiązań chemicz-

nych w badanych kompozytach wykorzystano spektrofotometr „Genesis Series FT-IR” firmy Mattson. Próbki rozpuszczano w ksylenie i odwirowywano. Poza tym w celu oceny powstania wiązań chemicznych zastosowano także spektrometrię magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) wykorzystując aparaturę znajdującą się w Wydziale Chemicznych UMK w Toruniu.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Stwierdzono, że istotny wpływ na jakość uzyskiwanego kompozytu w procesie wylączania ma stopień wymieszania tworzywa ze składnikami dodatkowymi. Warunkuje on uzyskanie określonych właściwości wytłoczonego wytworu, w tym przypadku właściwości mechanicznych, optycznych, tolerancji wymiaru, wyglądu itp. Ujednorodnienie składu kompozytu następuje wskutek działania naprężenia ścinającego podczas przepływu tworzywa w układzie uplastyczniającym.

Poniżej przedstawiamy wynik badań doświadczalnych modyfikowania polipropylenu w procesie wylączania ślimakowego mających na celu ocenę wpływu szeregu rozwiązań konstrukcyjnych i rozmaitych warunków procesu wylączania na właściwości kompozytu polipropylenu.

Wpływ rozwiązania układu ślimakowego

Porównanie wybranych właściwości przetwórczych i mechanicznych kompozytów polipropylenu z mikrokrzemionką otrzymanych w procesie wylączania zarówno jednoślimakowego, jak i dwuślimakowego, gdzie mieszaninę polipropylenu z napełniaczem wprowadzono do zasobnika wylączarek zawiera tabela 3. Analiza przedstawionych wyników wskazuje, że znacznie większą wytrzymałość na rozciąganie uzyskano w odniesieniu do próbek sporządzonych w procesie wylączania dwuślimakowego współbieżnego (II) niż w procesie wylączania jednoślimakowego (I) pomimo, że w tym ostatnim procesie wykonania kompozytu stosowano dwukrotne jego wylączanie. Udarność kompozytu otrzymanego w procesie wylączania dwuślimakowego uległa nieznaczniemu zmniejszeniu. W procesie wylączania dwuślimakowego ze względu na kilkanaście razy więk-

T a b e l a 3. Wybrane właściwości mechaniczne kompozytu PP/mikrokrzemionka (30 % mas.)

T a b l e 3. Selected mechanical properties of the composite PP/microsilica (30 wt. %)

Właściwość	Układ uplastyczniający wylączarki	
	I	II
$MFR_{(230; 2,16)}$, g/10 min	2,23	3,57
σ_M , MPa	31,5	40,1
ε_M , %	3,6	3,6
a_{cN} , kJ/m ²	4,3	3,6

sze szybkości ścinania kompozytu duże aglomeraty krzemionki ulegają rozpadowi, co powoduje nie tylko wzrost wartości *MFR*, ale także polepszenie innych właściwości mechanicznych kompozytu. Wpływ na zwiększenie wartości *MFR* prawdopodobnie ma także zwiększona degradacja polipropylenu w procesie jego uplastyczniania.

Wpływ konfiguracji ślimaków układu dwuślimakowego współbieżnego (wyłaczarka II)

Stosowana w badaniach procesu wytłaczania współbieżnego konfiguracja ślimaków K2 charakteryzuje się w porównaniu z konfiguracją ślimaków K1 (por. rys. 2) znacznie większą intensywnością zarówno uplastyczniania, jak i mieszania tworzywa polimerowego z napełniaczem w wyniku zastosowania dodatkowych dwóch elementów ugniatających o symbolu KBW 90/3/15 (trzy tarcze ugniatające obrócone o kąt 90° ($\Pi/4$ rad)).

Z danych tabeli 4 wynika wpływ konfiguracji ślimaków układu uplastyczniającego dwuślimakowego, w przypadku wytłaczania mieszaniny PP/napełniacz

Wpływ warunków wytłaczania dwuślimakowego współbieżnego (wyłaczarka III)

Wzrost szybkości obrotowej ślimaków, w warunkach niezmiętej wydajności wytłaczania, zwiększa średnią szybkość ścinania (mniejsza głębokość kanału segmentu wypełnionego tworzywem) oraz zmniejsza stopień wypełnienia kanałów ślimaków, a tym samym skraca czas przebywania tworzywa w cylindrze wyłaczarki. Oba mechanizmy wpływają na stopień zdyspergowania napełniacza i jego rozproszanie w tworzywie.

W omawianym procesie wytłaczania współbieżnego stwierdzono, że największą wytrzymałością na rozciąganie (większą od wytrzymałości nienapełnionego PP, rys. 4) charakteryzują się kompozyty z talkiem, a najmniejszą z kredą (w przypadku częściowego dozowania kredy z PP do zasobnika wyłaczarki — próbka B). Wprowadzenie do PP kredy i kompatybilizatora (próbka A2) zwiększa jego wytrzymałość na rozciąganie > 10 %.

Badania próbek A2 metodami IR i NMR nie potwierdziły powstawania wiązań chemicznych między napeł-

Tabela 4. Wybrane właściwości przetwórcze i mechaniczne kompozytów PP (wyłaczarka Bühler (II) K1 i K2, konfiguracje ślimaków wg rys. 2)

Table 4. Selected mechanical properties of PP composites [Bühler extruder (II), K1 and K2 — screws configurations according to Fig. 2]

Właściwości	Skład kompozytu w % mas.							
	PP/kreda = 60/40		PP/kreda = 50/50		PP/talk = 90/10		PP/talk = 75/25	
	K1	K2	K1	K2	K1	K2	K1	K2
<i>MFR</i> (230 °C, 2,16), g/10 min	3,5	3,7	3,4	3,3	4,2	4,1	5,0	5,5
σ_M , MPa	30,3	27,0	26,7	23,0	41,8	41,4	41,9	40,1
ϵ_M , %	4,7	4,3	3,5	3,8	6,2	7,0	4,5	4,6
a_{cN} , kJ/m ²	4,4	4,9	4,2	4,7	5,5	6,3	4,0	4,1
E_t , MPa	2054,5	1963,0	2276,4	2180,8	1854,4	1747,7	2336,6	2288,7
X_c , %	26,4	25,1	24,1	20,3	37,6	34,3	30,5	30,3

wprowadzonej do zasobnika wyłaczarki na właściwości mechaniczne kompozytu, mianowicie:

— Zwiększona intensywność uplastyczniania i mieszania ślimaków K2 powoduje zmniejszenie maksymalnej wytrzymałości na rozciąganie o ok. 10 %. Zjawisko to prawdopodobnie wynika z degradacji polipropylenu, na co wskazują nasze wcześniejsze badania [13]. Wpływ ten jest nieznaczny w odniesieniu do kompozytów z talkiem. Zmniejszenie stopnia krystaliczności PP w odniesieniu do tych kompozytów jest również nieznaczne w porównaniu ze stopniem krystaliczności kompozytów z kredą (tabela 5).

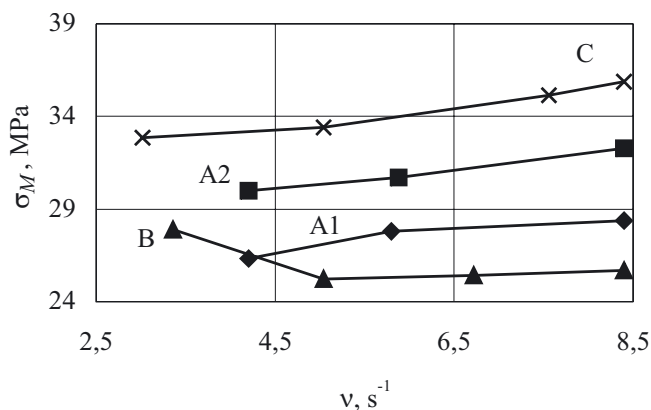
— Konfiguracja ślimaków K2 powoduje istotny wzrost udarności kompozytu zarówno w wypadku zastosowania kredy, jak i talku.

— Właściwości reologiczne (wartości *MFR*) ulegają jedynie nieznacznym zmianom.

nierzem a polipropylenem, zatem zwiększona wytrzymałość kompozytów PP prawdopodobnie wynika ze zwiększonej adhezji polimeru do kredy.

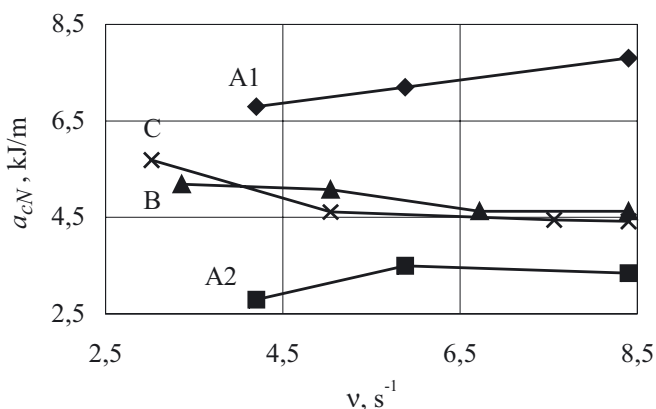
Na właściwości kompozytu polipropylenowego, oprócz ilości i rodzaju składników, mają wpływ: sposób sporządzania kompozytu, zwłaszcza miejsce wprowadzenia napełniacza do układu uplastyczniającego wyłaczarki oraz warunki przebiegu procesu wytłaczania współbieżnego, w tym szybkość obrotowa ślimaków, która powoduje zwiększenie szybkości ścinania tworzywa.

Korzystne jest podawanie kredy za pomocą podajnika bocznego do tworzywa już w stanie stopionym. Uzyskuje się wtedy znaczny wzrost udarności kompozytu (powyżej wartości udarności nienapełnionego polipropylenu) oraz — w warunkach większej szybkości obrotowej ślimaków — zmniejszenie zużycia energii napeł-



Rys. 4. Zależność maksymalnego naprężenia rozciągającego (σ_M) różnych kompozytów PP od szybkości obrotowej ślimaków (v); A1 — „Extra 1” (40 % mas.) wprowadzana do układu uplastyczniającego za pomocą podajnika bocznego, A2 — „Extra 1” (40 % mas.) + kompatybilizator „Overac CA100” wprowadzana do układu uplastyczniającego jak w przypadku próbki A1, B — kreda „Extra 1” (40 % mas.) wprowadzana do układu uplastyczniającego jednocześnie przez zasobnik wytłaczarki (w ilości 20 % mas.) i za pomocą podajnika bocznego (w ilości 20 % mas.), C — talk „SE-Super” wprowadzany do układu uplastyczniającego przy użyciu podajnika bocznego

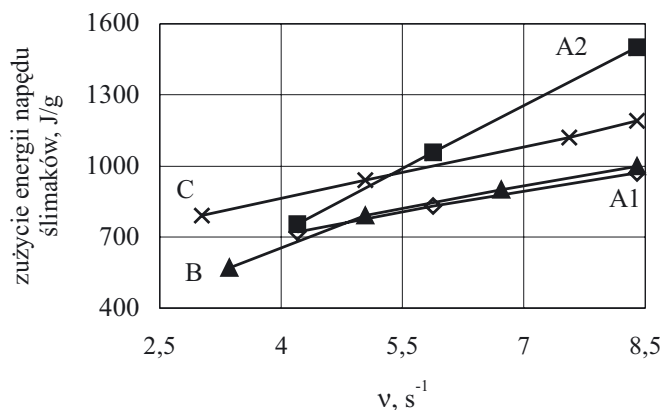
Fig. 4. Dependence of maximum tensile strength (σ_M) of various PP composites on rotational speed of the screws (v): A1 — “Extra 1” chalk (40 wt. %) given to plasticizing system by side feeder; A2 — “Extra 1” chalk (40 wt. %) and “Orevac CA 100” compatibilizer, given to plasticizing system as in A1 case; B — “Extra 1” chalk (40 wt. %) given to plasticizing system simultaneously by hopper (20 wt. %) and by side feeder (20 wt. %), C — “SE-Supre” talc given to plasticizing system by side feeder



Rys. 5. Zależność uderności z karbem wg Charpy (a_{cN}) różnych kompozytów PP od szybkości obrotowej ślimaków (v); oznaczenia symboli patrz rys. 4

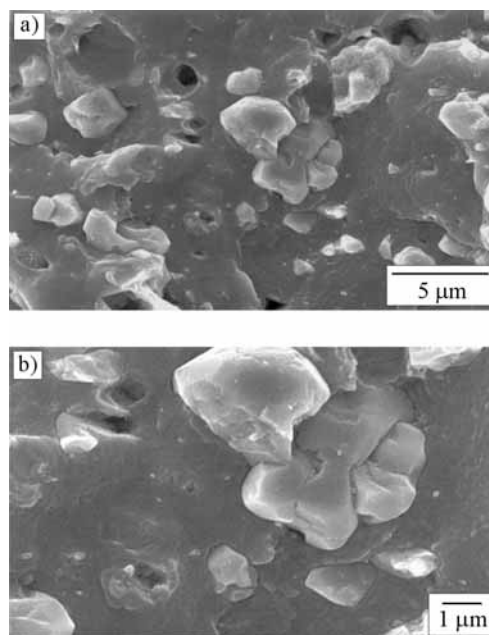
Fig. 5. Dependence of Charpy notched impact strength (a_{cN}) of various PP composites on rotational speed of the screws (v). Symbols denotations as in Fig. 4

du ślimaków (rys. 6), o czym świadczy także obniżenie temperatury kompozytu na końcu ślimaków. Całkowite jednostkowe zużycie energii doprowadzanej do układu



Rys. 6. Zależność zużycia energii napędu ślimaków przez różne kompozyty PP od szybkości obrotowej ślimaków (v), oznaczenia symboli patrz rys. 4

Fig. 6. Dependence of screw drive energy consumption for various PP composites on rotational speed of the screws (v). Symbols denotations as in Fig. 4

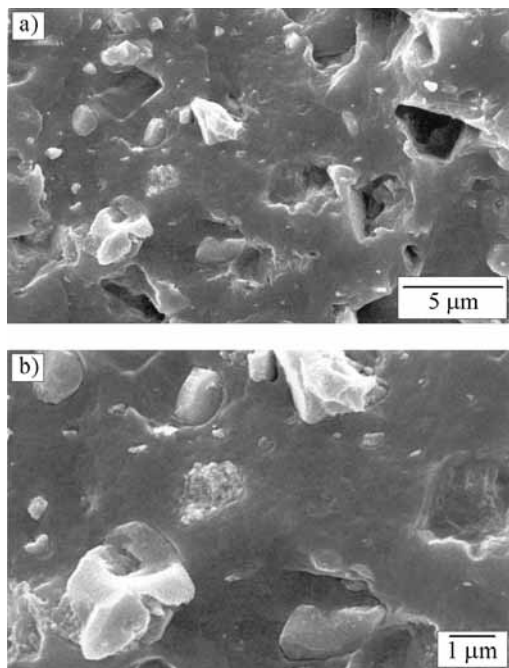


Rys. 7. Fotografia SEM przełomu próbki kompozytu PP/kreda (A1) otrzymanego przy użyciu wytłaczarki typu „2T40Wx45D” konstrukcji IPTS „Metalchem” (wytłaczarka III) w warunkach szybkości obrotowej ślimaków wynoszącej $4,25 s^{-1}$; powiększenie $5000\times$ (a) i $10\,000\times$ (b)

Fig. 7. SEM image of the fracture of PP/chalk(A1) composite sample obtained using “2T40Wx45D” type extruder, designed by IPTS “Metalchem” (extruder III), at rotational speed of the screws equal $4.25 s^{-1}$; magnification 5000 times (a) and 10 000 times (b)

napędowego ślimaków jest definiowane jako stosunek mocy układu napędowego do wydajności wytłaczania (J/g). Większe zużycie energii napędu ślimaków zmniejsza sprawność energetyczną procesu napełniania PP.

Wzrost szybkości ścinania okazał się korzystny tylko w przypadku napełniania PP kredą, gdyż powoduje on



Rys. 8. Fotografia SEM przełomu próbki kompozytu PP/kreda (A1) otrzymanej przy użyciu wyciarkarki typu „2T40Wx45D” konstrukcji IPTS „Metalchem” (wyciarkarka III) w warunkach szybkości obrotowej wynoszącej $8,33 \text{ s}^{-1}$; powiększenie 5000× (a) i 10 000× (b)

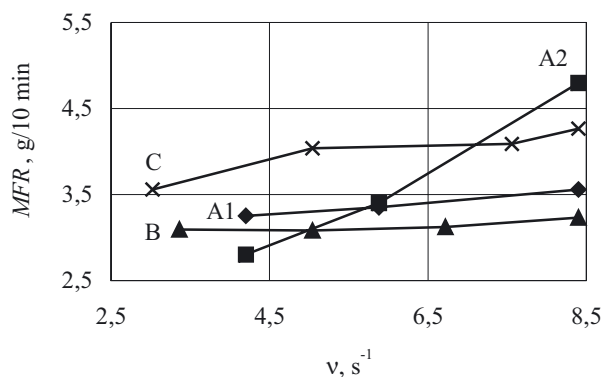
Fig. 8. SEM image of the fracture of PP/chalk(A1) composite sample obtained using “2T40Wx45D” type extruder, designed by IPTS “Metalchem” (extruder III), at rotational speed of the screws equal 8.33 s^{-1} ; magnification 5000 times (a) and 10 000 times (b)

zauważalny wzrost udarności (krzywa A1, rys. 5). Natomiast w odniesieniu do pozostałych napelniaczy wzrost szybkości obrotowej ślimaków zmniejsza udarności kompozytu (krzywa A2, B i C).

Na podstawie obserwacji mikrostruktur przełomów kompozytu PP/kreda (rys. 7 i 8) stwierdzono, że w przypadku zwiększonej szybkości obrotowej ślimaków, gdy napelniacz jest dozowany przez podajnik boczny (układ podawania A1) następuje zwiększenie adhezji między tworzywem polimerowym a kredą; widoczne są pojedyncze przełomy kredy (rys. 8). Natomiast w przypadku podawania kredy łącznie z PP otrzymano strukturę gruboziarnistą, większe kraterki i elementy powierzchni kruchych przełomów.

Korzystne właściwości przetwórcze kompozytów, głównie duży wskaźnik szybkości płynięcia (w porównaniu z wartością MFR nienapełnionego polipropylenu) (rys. 9) uzyskuje się w przypadku napełniania talkiem. Jednak powyższe korzystne wartości MFR uzyskuje się kosztem zwiększenia zużycia energii (rys. 6) i dużo wyższej ceny napelniacza talkowego niż kredowego, ten ostatni jest bowiem ok. dwukrotnie tańszy.

Obliczone wartości średniego stopnia krystaliczności (metodą DSC) w odniesieniu do poszczególnych kompozytów są mniejsze (napelniacz nie ulega przemianie



Rys. 9. Zależność masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) różnych kompozytów PP od szybkości obrotowej ślimaków (v); znaczenia symboli — por. rys. 4

Fig. 9. Dependence of melt flow rate (MFR) of PP composites on rotational speed of the screws (v). Symbols denotations as in Fig. 4

w procesie nagrzewania) niż nienapełnionego PP, charakteryzującego się średnim stopniem krystaliczności = 38 % i temperaturą topnienia = $171 \text{ }^\circ\text{C}$. Najczęściej obserwuje się też obniżenie temperatury topnienia polimeru w obecności napelniacza (tabela 5).

Tabela 5. Właściwości fizykochemiczne wybranych kompozytów PP/napelniacz

Table 5. Physicochemical properties of selected PP/filler composites

Rodzaj napelniacza	Stopień krystaliczności, %	Temperatura topnienia, $^\circ\text{C}$
„Extra 1”	$\leq 32,3$	167
„Extra 1” + „Overac CA 100”	$\leq 28,0$	169,7
„M15”	$\leq 37,5$	168,2
„M15” + „Overac CA 100”	$\leq 32,6$	170,4

Wprowadzenie talku do polipropylenu w najmniejszym stopniu zmniejsza stopień krystaliczności tworzywa polimerowego, gdyż działa on jako środek zarodkujący krystalizację — dlatego w przypadku tego kompozytu uzyskano największe wartości maksymalnego naprężenia rozrywającego (rys. 4), a odpowiednio mniejsze w odniesieniu do układu PP/kreda.

PODSUMOWANIE

Z przeprowadzonych badań wynikają następujące podstawowe wnioski ogólne:

— Na właściwości kompozytu polipropylenu (o małym wskaźniku szybkości płynięcia) znaczny wpływ (oprócz składu) wywierają rozwiązania konstrukcyjne ślimakowego układu uplastyczniającego i sposób sporządzania kompozytu, zwłaszcza miejsce podawania napelniaczy do układu uplastyczniającego wyciarkarki, a także warunki przebiegu procesu wyciarkania.

— Układy uplastyczniające współbieżne stosowane w procesie wytwarzania kompozytów o dużym stopniu napełnienia charakteryzuje zarówno znaczna efektywność mieszania, jak i wąski rozkład czasu przebywania tworzywa w układzie w porównaniu z układami jednoślismakowymi, poza tym umożliwiają one kontrolowanie przebiegu procesu mieszania, a tym samym uzyskanie takiej samej historii termiczno-mechanicznej poszczególnych cząstek mieszaniny.

— Na efektywność mieszania współbieżnego układu uplastyczniającego istotny wpływ wywiera konfiguracja ślimaków. Konfiguracja ślimaków o małej efektywności mieszania uplastycznionego kompozytu powoduje niewłaściwe dyspergowanie napełniaczy proszkowych w osnowie tworzywowej. Dyspergowanie jest procesem technologicznym, wskutek którego następuje zmniejszenie wymiarów elementów dyspergowanej fazy oraz rozpad aglomeratów proszkowych cząstek napełniacza. Korzystne jest, aby pierwszy etap dyspergowania przebiegał wówczas, gdy lepkość tworzywa jest mała, natomiast drugi etap dyspergowania cząstek napełniacza w uplastycznionym tworzywie polimerowym wymaga przyłożenia znacznych sił ścinających; jest to możliwe jeśli lepkość tworzywa jest duża, są to więc wymagania przeciwstawne [15].

— Obliczone wartości średniego stopnia krystaliczności (oznaczanego metodą DSC) poszczególnych kompozytów wskazują, że wprowadzenie napełniaczy do polipropylenu powoduje zmniejszenie stopnia jego krystaliczności.

Praca finansowana z grantu KBN nr 7 T08E 032 21.

LITERATURA

1. Praca zbiorowa: „Der Doppelschneckenextruder im Extrusionsprozess”, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf 1991, str. 9—71.
2. Sikora R.: „Przetwórstwo Tworzyw Wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1993, str. 272—280.
3. Jurkowski B., Jurkowska B.: „Sporządzanie kompozycji polimerowych”, WNT, Warszawa 1995.
4. Przygoda M., Pawlak A., Gałęski A.: *Polimery* 1995, **40**, 289.
5. Koszcul J.: „Polipropylen i jego kompozyty”, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1997.
6. Seminarium VDI: „Optimierung des Compoundierprozesses durch Rezeptur und Verfahrensverständnis”, Verlag GmbH, Düsseldorf 1997, materiały, str. 89—180.
7. Sikora R.: „Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Uczelniane, Lublin 1992, str. 251—282.
8. White J. L., Potente H.: „Screw Extrusion, Science and Technology” Carl Hanser Verlag, Monachium 2003, str. 354—393.
9. Mours M. i inni: *Int. Polym. Process* 2000, **15**, 124
10. Garbarczyk J., Borysiak S.: *Polimery* 2004, **49**, 541.
11. Stasiak J.: *Polimery* 2003, **48**, 443.
12. Stasiak J.: *Addit. Compounding*, 2004, **6**, 44—49.
13. Stasiak J.: „Wpływ napełniaczy na przebieg procesu współbieżnego wytłaczania polipropylenu oraz właściwości kompozytu”, X Seminarium „Tworzywa Sztuczne w Budowie Maszyn”, 29 września—1 października 2003 r., Kraków 2003, materiały.
14. Stasiak J.: *Polimery* 1997, **42**, 14.
15. *Pol. zgłosz. pat.* 370 874 (2004).

Otrzymano 22 XI 2004 r.