

Modyfikacja nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu) do aplikacji w trójwarstwowych rurach paszociągowych

Krzysztof Lewandowski^{1), *)}, Katarzyna Skórczewska¹⁾, Kazimierz Piszczek¹⁾, Marek Manikowski²⁾, Jacek Mirowski¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2020.4.7

Streszczenie: Opracowano sposób modyfikacji poli(chlorku winylu) (PVC) w aspekcie możliwości jego zastosowania w produkcji trójwarstwowych rur przesyłowych wykorzystywanych w konstrukcji paszociągów. Zbadano wpływ dodatku modyfikatorów na właściwości przetwórcze i mechaniczne PVC. Wykonano analizę plastografometryczną, wyznaczono podstawowe właściwości mechaniczne oraz masowy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*). Wykonano, a następnie scharakteryzowano płytę warstwową obrazującą przekrój ścianki projektowanej rury. Zaproponowano metodę oszacowania udziału dodatków procesowych w mieszankach PVC, gwarantujących otrzymanie tworzywa o zakładanej wartości *MFR*. Stwierdzono, że zarówno tworzywa polichlorowinyłowe o różnym składzie, jak i ich recyklaty można dogodnie łączyć w trwałe struktury warstwowe.

Słowa kluczowe: poli(chlorek winylu), modyfikacja, rura trójwarstwowa.

Modification of rigid poly(vinyl chloride) for application in three-layer feed pipes

Abstract: The purpose of the conducted works was material testing of modified poly(vinyl chloride) intended for use in the production of three-layer transmission pipes used in the construction of feeding systems. The effect of modifier on the mechanical and processing properties of PVC was determined. Plastographometric analysis was performed and basic mechanical properties as well as *MFR* were determined. A sandwich panel reflecting the cross-section of the wall of the designed pipe was made and characterized. A method of estimating the content of processing additives in PVC mixtures was proposed to obtain the material with the assumed *MFR* value. It has been found that poly(vinyl chloride) materials of various compositions, as well as their recyclates, can be conveniently combined into durable multilayer structures.

Keywords: poly(vinyl chloride), modification, three-layer pipe.

Według przewidywań ekspertów drób to jedyny gatunek mięsa, którego zarówno produkcja, jak i spożycie w UE będą rosły, dzięki jego konkurencyjności cenowej oraz walorom dietetycznym. Ocenia się, że korzystna sytuacja na unijnym rynku drobiu utrzyma się w ciągu najbliższych dziesięciu lat. Komisja Europejska prognozuje, że do 2026 r. spożycie mięsa drobiowego w UE będzie się zwiększało o 0,3% rocznie, do 14,3 mln ton (wzrost o 4,5% względem 2016 r.). Zwiększa się również eksport drobiu wytworzonego w krajach Unii Europejskiej do krajów Bliskiego Wschodu (Arabii Saudyjskiej, Zjednoczonych

Emiratów Arabskich), państw afrykańskich (Ghany, Beninu) oraz państw azjatyckich [1]. Nie bez znaczenia jest fakt zwiększającej się liczby polskich zakładów drobiarskich posiadających uprawnienia do eksportu na rynek Chin. To bardzo ważne, ponieważ Polska należy do niewielkiej liczby państw na świecie, mających bezpośredni dostęp do rynku chińskiego [2]. Jest największym w Unii Europejskiej producentem mięsa drobiowego (16,8% całej unijnej produkcji) i trzecim jego eksporterem [3].

Wraz ze wzrostem sprzedaży mięsa drobiowego zwiększa się także liczba zakładów hodowli drobiu i ich powierzchnia. Coraz większe jest więc zapotrzebowanie na rury do paszociągów, a ze względu na brak rodzimych producentów, hodowcy sięgają po drogie produkty pochodzące z importu. Oczekiwania klientów w tym zakresie, niezależnie od kosztów, to przede wszystkim jakość produktu, spełniającego wszelkie obowiązujące normy i gwarantującego bezpieczeństwo, zapewniająca trwałość

¹⁾ Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. J. J. Śniadeckich w Bydgoszczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz.

²⁾ Przedsiębiorstwo Tworzyw Sztucznych Marmat Sp. z o.o., ul. Tulipanowa 9, 62-020 Jasin k. Swarzędza.

^{*)} Autor do korespondencji:

krzysztof.lewandowski@utp.edu.pl

materiału zarówno w trakcie montażu, jak i eksploatacji. Konieczność zagwarantowania odpowiednich właściwości wytrzymałościowych rur paszociągowych powoduje, że producenci stosują rozwiązania pośrednie, tj. wytwarzają przewody o zwiększonej grubości ścian, co wpływa na stosunkowo wysoki koszt ich otrzymywania.

Powyższe czynniki były przesłanką do rozwoju dotychczas prowadzonej działalności gospodarczej w firmie PTS Marmat, na drodze opracowania i wdrożenia do produkcji znacznie udoskonalonego wyrobu – gładkiej trójwarstwowej rury do paszociągów. Na realizację projektu uzyskano wsparcie finansowe Unii Europejskiej, obejmujące prace rozwojowe i przedwdrożeniowe w ramach umowy o dofinansowanie nr POIR.01.01.01-00-0045/17 [4]. Projekt zakładał wytworzenie prototypowej trójwarstwowej rury, w której ścianka wewnętrzna będzie się charakteryzowała małym współczynnikiem tarcia, warstwa środkowa będzie wykonana z recyklatów poli(chloru winylu) (PVC) i surowców pochodzących z odzysku, natomiast warstwa zewnętrzna będzie estetyczna i trudno zapalna.

Ze względu na to, że prototypowa rura będzie wytwarzana metodą współwytłaczania, materiały przeznaczone na poszczególne warstwy muszą się charakteryzować zbliżonymi właściwościami reologicznymi. Założono, że wszystkie warstwy, mimo odmiennych funkcji, powinny być wytworzone z PVC, co ułatwiłoby recykling takich rur, bez konieczności kosztownego (często nieopłacalnego albo wręcz niemożliwego) rozdzielania ich poszczególnych warstw. Pozwalałoby to uniknąć konieczności przeprowadzenia operacji rozdziału, co jest najczęściej powodem poważnych trudności z powtórным przetwarzaniem i wykorzystaniem wyrobów wadliwych lub wycofanych z użytkowania [5–7].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Surowcem bazowym była mieszanka PVC, opracowana i stosowana w firmie PTS Marmat do produkcji rur instalacyjnych (PVC-b). W jej skład wchodziły: PVC (Polanwil S-57), kreda (9,5 phr) oraz układ środków stabilizujących i innych modyfikatorów (łącznie 10 phr). Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych [8] wytypowano następujące środki modyfikujące mieszankę PVC-b:

- boran cynku (Tefnar) (ZnB) – jako środek uniepalniający stosowany w warstwie zewnętrznej rury, udział w mieszance bazowej wynosił do 10 phr,
- Loxiol 2899 (EmeryOleochemicals) (L) – jako modyfikator właściwości ślizgowych warstwy wewnętrznej rury, udział w mieszance bazowej wynosił do 0,9 phr.

Recyklat PVC (PVC-r), przeznaczony na warstwę środkową rury, stanowił mieszaninę rozdrobnionych materiałów poprodukcyjnych PVC powstających w firmie PTS Marmat z dodatkiem napełniaczy lignocelulozowych

(MLC) (produktu ubocznego z przemysłu meblarskiego) [9, 10].

Przygotowanie mieszanki PVC

Mieszanki przygotowywane w mieszalniku zetywym (Brabender PL) w temp. 105°C w ciągu 10 minut wykorzystywano do badań plastografometrycznych oraz do wytłaczania za pomocą wytłaczarki laboratoryjnej ($D = 15$ mm, $L/D = 14$, Brabender FDO 234H), wyposażonej w głowicę z dyszą o średnicy 3 mm i długości 30 mm. Temperatura pierwszej strefy układu uplastyczniającego wynosiła 130°C, drugiej strefy 185°C, łącznika i głowicy 175°C, szybkość obrotowa ślimaka 50 rpm. Otrzymane wytłoczyny po ostudzeniu granulowano, po czym formowano z wykorzystaniem prasy hydraulicznej (ANMIR) do postaci płytek. Temperatura prasowania wynosiła 180°C, czas wstępnego ogrzewania tworzywa – 3 minuty, prasowanie pod ciśnieniem 5 MPa – 2 minuty. Otrzymane płytki o wymiarach 120 × 120 × 2 mm lub 100 × 100 × 4 mm wykorzystano do badań właściwości mechanicznych.

Na podstawie wyników badań określono skład mieszanek PVC przeznaczonych do wytworzenia płyty trójwarstwowej. Proces przetwórstwa prowadzono analogicznie do opisanego wcześniej. Otrzymane tworzywa prasowano do postaci płyt o wymiarach 200 × 200 mm, których grubość była zależna od ich przeznaczenia. Do oceny właściwości mechanicznych przygotowano płytki o grubości 4 mm, a grubość płytek przeznaczonych do wytworzenia płyty trójwarstwowej wynosiła, odpowiednio, 1 mm na warstwę zewnętrzną i wewnętrzną oraz 2 mm na warstwę środkową.

Płyty trójwarstwowe otrzymywano przy użyciu prasy hydraulicznej. Poszczególne warstwy układano w ramce o wymiarach 200 × 200 × 4 mm a następnie prasowano w ciągu 3 min w temp. 180°C pod ciśnieniem 5 MPa.

Z uformowanych płyt za pomocą plotera frezującego CNC (Seron 6090) wycinano próbki do badań, z uwzględnieniem wytycznych normy PN-EN ISO 2818.

Metody badań

– Właściwości przetwórcze przygotowanych mieszanek określano w toku ich przetwarzania w komorze plastografometru (Brabender FDO 234H); rejestrowano zmiany momentu obrotowego i temperatury ugniataonego tworzywa w czasie. Badania prowadzono w temp. 190°C, z prędkością obrotową głównego rotora 30 rpm. Pomiarów dokonywano z zachowaniem stałej masy wsadu 62 g [11–14]. Z plastogramów odczytano charakterystyczne wartości: M_x – maksymalny moment obrotowy w punkcie żelowania (x), T_x – temperaturę w punkcie żelowania, t_x – czas osiągnięcia punktu żelowania, M_e – moment obrotowy w punkcie końcowym, T_e – temperaturę w punkcie końcowym. Badania plastografometryczne każdej mieszanki powtarzano trzykrotnie.

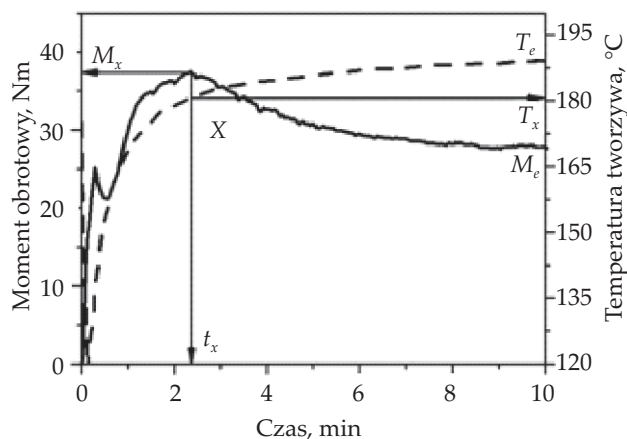
– Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) oznaczano z wykorzystaniem kapilarnego plastometru obciążnikowego (Dynisco LMI 4004), zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 1133. Temperatura pomiaru wynosiła 180°C , obciążenie nominalne $21,6\text{ kg}$. Pomiar wykonano trzykrotnie.

– Właściwości mechaniczne wyznaczano przy statycznym rozciąganiu (Zwick/Roell Z010, z głowicą pomiarową siły do 5 kN), z prędkością rozciągania 10 mm/min , z zastosowaniem próbek do badań zgodnych z PN-EN ISO 527-2, typ 1BA. W wypadku płyty trójwarstwowej oraz wchodzących w jej skład tworzyw PVC zastosowano kształtkę typ 1B. Oznaczano maksymalne naprężenie (σ_m) i odkształcenie przy maksymalnym naprężeniu (ε_m). Określano również moduł sprężystości przy rozciąganiu (E_t) z prędkością 1 mm/min . Do badań przyjęto długość odcinka pomiarowego równą długości próbki ograniczonej krawędziami równoległymi, tj. w wypadku próbek typ 1BA – 30 mm , próbek 1B – 60 mm . Pomiar powtórzono co najmniej pięciokrotnie.

– Udarność a_{uc} (Zwick/Roell HIT 5) oznaczano zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 170-1. Udarność próbek bez karbu określano z zastosowaniem młota o nominalnej energii 4 J , w co najmniej 8 powtórzeniach.

– Badania formowania na gorąco prowadzono z zastosowaniem wyciętych z płyty trójwarstwowej kształtek o wymiarach $60 \times 15 \times 4\text{ mm}$. Oceniano przydatność wytworzonego materiału do produkcji rur przeznaczonych do kielichowania i formowania odcinków łukowych, niezbędnych w konstrukcji paszociągu. Próbki ogrzewano w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza (BINDER FD115) w temp. 105°C w ciągu 5 min . Następnie, bezpośrednio po wyjęciu z suszarki, w ciągu ok. 1 min kształtowano próbkę na stalowym walcu. Średnica walca użytego do formowania wynosiła: $100, 75, 50\text{ mm}$. Kontakt z powierzchnią walca miał materiał przeznaczony na warstwę wewnętrzną projektowanej rury. Po uformowaniu próbki kondycjonowano przez co najmniej 1 h w temperaturze pokojowej, po czym wizualnie oceniano trwałość połączenia wszystkich warstw.

– Określano wartość średnią (\bar{x}) oraz odchylenie standardowe (σ) otrzymanych wyników. Obliczenia, aproksymacje i analizę statystyczną prowadzono z wykorzystaniem programu Origin 8.6 Pro. Ocenę istotności



Rys. 1. Przykładowy plastogram przetwarzania PVC-b
Fig 1. An exemplary plastogram of PVC-b processing

wykonano za pomocą testu t-Studenta przy założeniu wartości $p = 0,05$.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Badania plastografometryczne miały na celu ocenę wpływu zastosowanych modyfikatorów na właściwości przetwórcze otrzymanej mieszanki PVC-b. Przykładowy plastogram przetwarzania PVC-b przedstawia rys. 1. Wyniki przeprowadzonych badań zestawiono w tabeli 1.

Wraz z rosnącym udziałem smaru zewnętrznego (L), którego zadaniem było zmniejszenie tarcia między przetwarzanym tworzywem a elementami narzędzi przetwórczych [15, 16], następuje znaczne wydłużenie czasu żelowania PVC, a jednocześnie zmniejszenie maksymalnego momentu obrotowego. Efektywne działanie smaru zewnętrznego wpływa również na zmiany właściwości przetwórczych uplastycznionej już mieszanki PVC, co przejawia się wyraźnym zmniejszeniem wartości momentu obrotowego i temperatury przetwarzanego tworzywa w punkcie końcowym badania. Dodatek substancji Loxiol 2899 nie wpływa natomiast w istotnym stopniu na zmianę wartości T_x .

Wprowadzenie napełniaczy mineralnych do PVC zazwyczaj powoduje intensyfikację procesu rozcierania ziaren PVC, co skutkuje skróceniem czasu żelowania [17, 18]. Nieoczekiwanie jednak dodanie boranu cynku do PVC-b

T a b e l a 1. Wyniki badań plastografometrycznych
T a b l e 1. Test results of plastographometric analysis

Materiał	M_x, Nm		t_x, min		$T_x, ^{\circ}\text{C}$		M_e, Nm		$T_e, ^{\circ}\text{C}$	
	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ
PVC-b	37,2	0,19	2,2	0,11	180,7	0,19	27,0	0,23	190,0	0,02
PVC-b + 0,3 phr L	32,6	0,48	4,2	0,22	181,5	0,53	26,2	0,24	187,0	0,40
PVC-b + 0,6 phr L	28,7	0,48	5,1	0,33	181,0	0,14	24,4	0,19	185,9	0,26
PVC-b + 0,9 phr L	24,6	0,08	6,8	0,42	181,6	0,34	21,9	0,02	183,9	0,09
PVC-b + 5 phr ZnB	35,4	0,88	4,7	0,50	181,0	0,94	27,8	0,38	187,1	0,81
PVC-b + 10 phr ZnB	30,3	0,07	5,7	0,16	182,9	0,01	26,3	0,14	187,5	0,02

T a b e l a 2. Wyniki badań właściwości mechanicznych wytworzonych tworzyw

T a b l e 2. Test results of mechanical properties

Materiał	E_r , MPa		σ_m , MPa		ε_m , %		a_{Uc} , kJ/m ²	
	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ
PVC-b	1650	38,5	37,3	0,65	5,5	0,21	25,2	8,45
PVC-b + 0,3 phr L	1480	28,5	31,1	1,92	4,1	0,73	15,1	5,40
PVC-b + 0,6 phr L	1450	42,5	29,4	4,19	3,8	0,86	19,8	1,61
PVC-b + 0,9 phr L	1420	21,6	28,9	2,03	3,8	0,42	14,1	4,14
PVC-b + 5 phr ZnB	1740	40,6	35,0	1,20	5,4	0,36	21,1	5,55
PVC-b + 10 phr ZnB	1760	25,7	31,9	0,76	5,1	0,32	16,3	3,19
PVC-r	1290	21,3	31,4	1,25	4,9	0,80	7,3	1,87

wpłynęło na wydłużenie czasu żelowania i zmniejszenie wartości M_x , co może sugerować, że ZnB wykazuje właściwości zbliżone do cech smaru zewnętrznego. Jednak małe różnice wartości M_e , a jednocześnie nieznaczne zmniejszenie wartości T_e wskazują, że efekt smarujący w uplastycznionym materiale jest niewielki. Wydłużenie czasu żelowania może być związane z morfologią stosowanego modyfikatora, ZnB występuje bowiem w postaci bardzo rozdrobnionej. Stosunkowo małe, w porównaniu z wielkością ziaren suspensyjnego PVC, cząstki boranu cynku w początkowej fazie przetwórstwa mogą utrudniać rozcieranie ziaren poli(chloru winylu), powodując efekt zbliżony do uzyskanego w obecności smarów.

Analiza plastografometryczna potwierdziła słuszość zastosowania zaproponowanych środków modyfikujących. Loxiol 2899, użyty już w niewielkiej ilości, wykazuje silne działanie smarujące. Dodatek Loxiolu do mieszanki PVC-b, przeznaczonej na warstwę wewnętrzną projektowanej rury, powinien zmniejszyć tarcie między uplastycznionym tworzywem a głowicą wyciągarkową, co powinno korzystnie wpłynąć na jakość powierzchni i zmniejszyć współczynnik tarcia gotowego wyrobu. Nie stwierdzono również, w analizowanym zakresie stosowania, aby dodatek modyfikatorów niekorzystnie oddziaływał na właściwości przetwórcze mieszanki PVC-b.

Ze względu na planowane zastosowanie przygotowanych materiałów PVC, określono ich właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu oraz udarność. Wyniki zestawiono w tabeli 2.

Wprowadzone modyfikacje składu PVC-b niekorzystnie zmieniły właściwości mechaniczne badanych próbek. Użycie zarówno dodatkowego środka poślizgowego, jak i uniepalniacza wpłynęło na zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie i udarności PVC-b. Tworzywa zawierające Loxiol 2899 charakteryzują się mniejszą sztywnością, która jednak w wypadku tworzywa warstwowego może być kompensowana większą wartością E_t tworzyw zawierających boran cynku. Recyklat PVC (PVC-r), w porównaniu z pozostałymi badanymi tworzywami, charakteryzował się najniższymi właściwościami mechanicznymi. Mała wartość modułu sprężystości (ok. 1200 MPa)

nie wyklucza tego tworzywa z planowanych zastosowań, jednak przeszkodą może być wartość udarności, zdecydowanie mniejsza niż pozostałych próbek.

W wypadku tworzyw przeznaczonych na rury trójwarstwowe wytwarzane metodą współwytłaczania, szczególnie ważne jest, aby miały zbliżone właściwości reologiczne. Według założeń projektowych wartość masowego wskaźnika szybkości płynięcia wytworzonych tworzyw powinna wynosić około 10 g/10 min.

Ponieważ MFR recyklatu PVC wyniósł aż 34 g/10 min, w celu jego zmniejszenia do PVC-r wprowadzono napełniacz lignocelulozowy (MLC) [9, 10] (rys. 2).

Wyniki badań MFR potwierdzają, wykazany w badaniach plastografometrycznych, duży wpływ dodawanego smaru Loxiol 2899 na właściwości przetwórcze PVC. Już niewielki dodatek tego modyfikatora do przetwarzanych mieszanek powodował wyraźny wzrost zdolności płynięcia w stanie uplastycznionym (rys. 3).

Niewielki, jednak istotny wzrost wartości MFR zaobserwowano w wypadku tworzyw zawierających boran cynku (rys. 4).

Zmniejszanie lepkości uplastycznionych materiałów polimerowych zawierających małe cząstki napełniacza stwierdzono już w pracach [19, 20]. Przyczyną może być tworząca się w obszarze przysięnnym dyszy niewielka warstewka tworzywa o mniejszej lepkości, będąca następstwem zwiększonej szybkości ścinania w tym obszarze. Występowanie tego zjawiska wywołuje efekt podobny do rzeczywistego poślizgu tworzywa przy ścinanie kapilary. Jednocześnie może to być również skutek wprowadzenia do mieszanki wraz z boranem cynku (choć producent tego nie podaje) związków pomocniczych, takich jak: stearyniany i woski. Tworzywo o zawartości 10 phr ZnB charakteryzowała zbyt mała wartość MFR. Przeprowadzono zatem dodatkową modyfikację tej mieszanki za pomocą smaru Loxiol 2899. Wyniki pomiarów MFR przedstawiono na rys. 5.

Na podstawie uzyskanych wyników oszacowano udziały poszczególnych środków modyfikujących, umożliwiające otrzymanie materiału o zakładanym wskaźniku szybkości płynięcia. Stwierdzono, że wpływ modyfikatora na wartość MFR można aproksymować z bardzo dużą dokładnością z zależności:

$$MFR = Ae^{x/B} + CMFR = Ae^{x/B} + C \quad (1)$$

gdzie: A , B , C – parametry równania, x – udział modyfikatora (phr).

Wyznaczenie parametrów równania pozwoliło na określenie poszukiwanej wartości udziału modyfikatora. Aproxymowaną krzywą zależności (1) oraz parametry równania i współczynnik determinacji R^2 , określający

dopasowanie krzywej do założonego modelu, zamieszczono na rys. 2, 3 i 5.

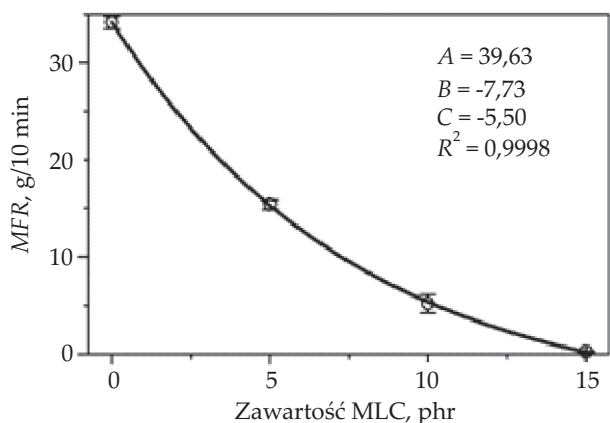
Na podstawie zależności przedstawionych na rys. 3–5 ustalono skład tworzyw przeznaczonych na kolejne warstwy trójwarstwowej rury:

- warstwa zewnętrzna: PVC-b + 0,41 phr L;
- warstwa środkowa: PVC-r + 5,4 phr MLC;
- warstwa zewnętrzna: PVC-b + 10 phr ZnB + 0,15 phr L.

T a b e l a 3. Właściwości tworzyw PVC przeznaczonych na poszczególne warstwy oraz wytworzonej płyty warstwowej

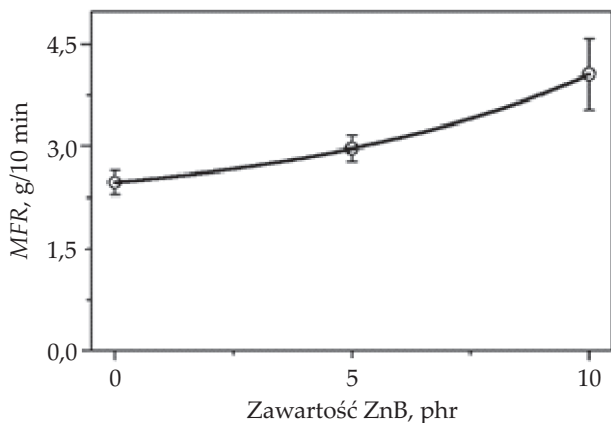
T a b e l e 3. Properties of PVC materials intended for individual layers and manufactured sandwich panels

Przeznaczenie tworzywa	E_{ν} , MPa		$\sigma_{m'}$, MPa		$\varepsilon_{m'}$, %		$a_{U\sigma}$, kJ/m ²		MFR, g/10 min	
	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ
Warstwa zewnętrzna	1720	22,3	30,3	0,69	4,9	0,30	15,82	1,9	9,53	0,34
Warstwa środkowa	1210	65,0	26,0	0,56	4,5	0,21	7,78	2,6	11,3	0,91
Warstwa wewnętrzna	1460	30,5	30,5	1,82	4,1	0,53	16,33	2,3	9,9	0,14
Płyta warstwowa	1210	19,6	32,0	1,60	4,9	0,52	15,71	2,2	x	x



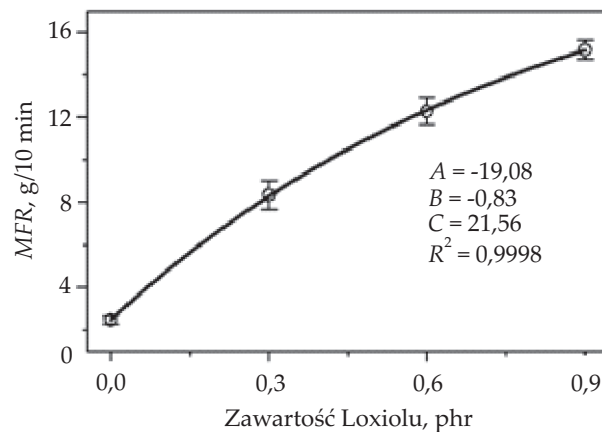
Rys. 2. Wartość MFR recyklatu PVC w funkcji zawartości napelniacza lignocelulozowego (MLC) [znaczenie symboli patrz równanie (1)]

Fig. 2. MFR value of PVC recycle as a function of lignocelulose filler (MLC) content [designation of symbols see Eq. (1)]



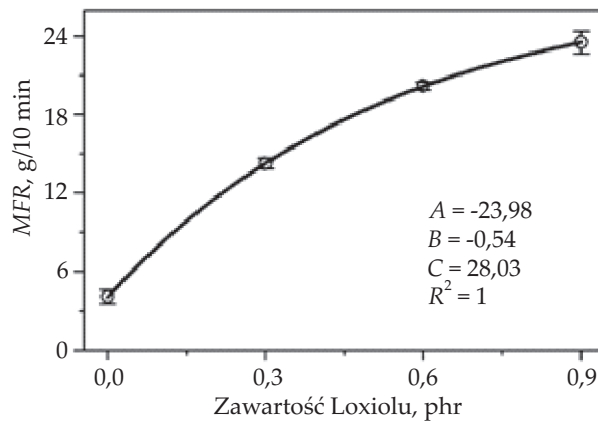
Rys. 4. Wartość MFR mieszanki PVC-b w funkcji zawartości uniepalniacza boranu cynku

Fig. 4. MFR value of PVC-b mixture as a function of flame retardant zinc borate content



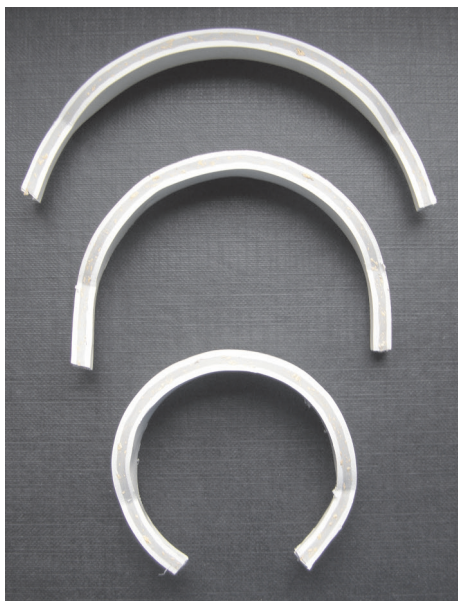
Rys. 3. Wartość MFR mieszanki PVC-b w funkcji zawartości smaru Loxiol 2889

Fig. 3. MFR value of PVC-b mixture as a function of Loxiol 2889 grease content



Rys. 5. Wartość MFR mieszanki PVC-b z udziałem 10 phr boranu cynku w funkcji zawartości smaru Loxiol 2889

Fig. 5. MFR value of PVC-b mixture with 10 phr zinc borate as a function of lubricant Loxiol 2889 content



Rys. 6. Zdjęcie próbek płyty warstwowej po formowaniu na gorąco na walcach o średnicy: (od góry) 100 mm, 75 mm, 50 mm
 Fig. 6. Photograph of sandwich panel samples after hot forming on cylinders with diameter: (from up) 100 mm, 75 mm, 50 mm

W tabeli 3 zestawiono wyniki badań właściwości tworzyw wytworzonych wg ustalonych receptur oraz wykonanej z nich płyty warstwowej.

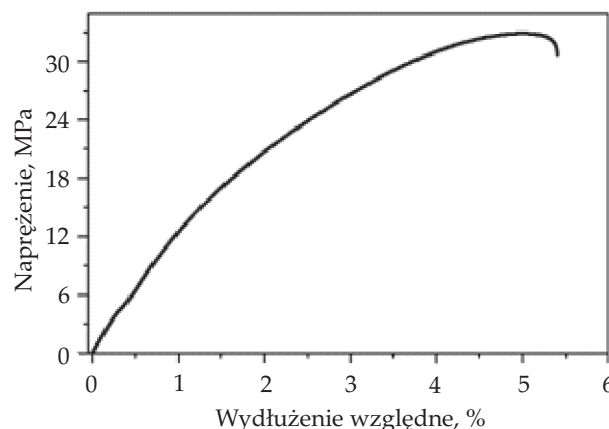
Tworzywa przeznaczone na poszczególne warstwy trójwarstwowej rury charakteryzowały się wartością *MFR* zbliżoną do wartości założonej (ok. 10 g/10 min), co potwierdza poprawność zaproponowanej procedury oszacowania udziału poszczególnych środków modyfikujących z wykorzystaniem zależności (1). Pomimo zastosowania w płycie warstwowej znacznej ilości recyklatów (ok. 50%), nie stwierdzono istotnego zmniejszenia jej udarności i wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu z odpowiednimi właściwościami tworzyw przeznaczonych na warstwę zewnętrzną i wewnętrzną.

W celu określenia jakości połączenia poszczególnych warstw płyty wykonano próby formowania na gorąco (rys. 6).

Stwierdzono, że przeprowadzone formowanie na gorąco nie spowodowało pęknięcia poszczególnych warstw ani rozwarstwienia na powierzchniach ich łączenia. Trwałego połączenia poszczególnych warstw materiałów dowodzi też przebieg krzywej rozciągania próbki wykonanej z płyty warstwowej (rys. 7). Nie zaobserwowano na niej skokowej zmiany naprężenia, świadczącej o delaminacji lub pękaniu pojedynczej warstwy.

WNIOSKI

Stwierdzono, że modyfikacja PVC pozwala na wytworzenie tworzywa o różnych właściwościach, spełniającego rozmaite funkcje w rurach trójwarstwowych do paszociągów stosowanych w przemyśle drobiarskim. Zbliżone wartości masowego wskaźnika szybkości pły-



Rys. 7. Przykładowa krzywa naprężenie/odkształcenie próbki przygotowanej płyty warstwowej
 Fig. 7. An example of a stress/strain curve of sample of prepared sandwich panel

nięcia uzyskano w wyniku wprowadzenia do mieszanek PVC dodatku napełniaczy lub substancji smarującej.

Zaproponowana procedura oszacowania udziału poszczególnych środków modyfikujących tworzywo okazała się poprawna i odpowiednia.

Dodatek substancji w postaci proszków zwiększających odporność na działanie ognia, o ziarnach mniejszych niż ziarna PVC, może powodować niewielki wzrost wartości *MFR*.

Tworzywa polichlorowinyłowe można dogodnie łączyć w trwałe struktury warstwowe, wykazujące dobrą odporność na zginanie, co umożliwia ich wykorzystanie w procesach kielichowania rur i wykonywania odcinków łukowych niezbędnych w konstrukcjach paszociągowych.

O ostatecznych właściwościach struktury trójwarstwowej w większym stopniu decydują właściwości tworzywa przeznaczonego na warstwy zewnętrzne niż właściwości tworzywa przeznaczonego na warstwę wewnętrzną. Można ją więc wykonać z mieszanki o dużym udziale recyklatów i napełniaczy.

Prace rozwojowe i przedwdrożeniowe były współfinansowane przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój. Projekt realizowano w ramach konkursu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju: Szybka Ścieżka (umowa nr POIR.01.01.01-00-0045/17).

LITERATURA

- [1] "EU Agricultural Outlook Prospects for the EU agricultural markets and income 2016-2026", European Commission 2016.
- [2] <http://www.krd-ig.com.pl/> (data dostępu 01.08.2019).
- [3] <https://ec.europa.eu/eurostat/en/web/products-eurostat-news/-/DDN-20190325-1> (data dostępu 01.08.2019).

- [4] http://www.marmat.com.pl/projekty_unijne.html (data dostępu 01.08.2019).
- [5] Hutar P., Poduska J., Dlhy P. i in.: "Multilayer Polymer Pipes – Possible Utilization of Recycled Material", Materiały 19th Plastic Pipes Conference, Las Vegas, USA, 24–26 września 2018 r.
- [6] "Recycling of Polymers: Methods, Characterization and Applications", (red. Francis R.), Wiley-VCH, Weinheim 2016.
- [7] Hopewell J., Dvorak R., Kosior E.: *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* **2009**, 364, 2115.
<http://dx.doi.org/10.1098/rstb.2008.0311>
- [8] Piszczek K., Manikowski M., Lewandowski K. i in.: „Trójwarstwowa rura do systemów żywienia drobiu”, Materiały XXII Profesorskich Warsztatów Naukowych Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych, Nowy Adamów, Polska, 30 czerwca – 02 lipca 2019 r.
- [9] *Pat. PL* 213 753 (2012).
- [10] *Pat. PL* 2 137 532 (2012).
- [11] Tomaszewska J., Sterzynski T., Zajchowski S.: *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2011**, 17, 239.
<http://dx.doi.org/10.1002/vnl.20286>
- [12] Matuana L.M., Kim J.W.: *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2007**, 13, 7.
<http://dx.doi.org/10.1002/vnl.20092>
- [13] Ari G.A., Aydin I.: *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2010**, 16, 223.
<http://dx.doi.org/10.1002/vnl.20241>
- [14] Chen C.H., Li H.C, Teng C.C. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 99, 2167.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.22656>
- [15] Zajchowski S., Tomaszewska J., Kuciel S. i in.: „Wpływ dodatku substancji smarujących na właściwości reologiczne kompozytów polimerowo-drzewnych”, VI Kongres Technologii Chemicznej: Materiały Kongresowe, Tom II, Zakład Wydawniczy Chempress SITPChem, Warszawa 2009, str. 133.
- [16] Skórczewska K., Lewandowski K., Mirowski J. i in.: „Badania plastografometryczne uplastyczniania proszkowych mieszanin nieplastyfikowanego PVC z różnymi pomocniczymi środkami smarującymi”, Materiały Kompozyty 2017. Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne, Gliwice-Istebna, Polska, 09–12 maja 2017 r., str. 29.
- [17] Lewandowski K., Skórczewska K., Piszczek K. i in.: *Advances in Polymer Technology* **2019**, ID 8960503.
<http://dx.doi.org/10.1155/2019/8960503>
- [18] Tomaszewska J., Zajchowski S., Sterzyński T. i in.: *Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej. Budowa Maszyn i Zarządzanie Produkcją* **2010**, 12, 349.
- [19] Jakubowska P., Sterzyński T., Samujło B.: *Polimery* **2010**, 55, 379.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2010.379>
- [20] Kloziński A.: *Przemysł Chemiczny* **2019**, 93, 442.
<http://dx.doi.org/10.15199/62.2019.3.16>

Otrzymano 28 VIII 2019 r.