

MAREK KOZŁOWSKI, ANNA KOZŁOWSKA, STANISŁAW FRĄCKOWIAK

Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska

Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław; e-mail: marek.a.kozlowski@pwr.wroc.pl

Materiały polimerowe o strukturze komórkowej

Streszczenie — W części wstępnej artykułu szczegółowo scharakteryzowano na podstawie literatury zależność przebiegu spieniania materiałów polimerowych od ich rodzaju, ze szczególnym uwzględnieniem poliolefin (PE i PP). W ramach prac własnych zbadano proces spieniania odpadów PE-LD oraz PP (liniowego i rozgałęzionego) za pomocą chemicznego poroforu, porównując go ze spienianiem odpowiednich polimerów pierwotnych. Otrzymano także komórkowe kompozyty PP, w których jako napelnicza użyto mączki drzewnej (stosunek masowy napelniczy:polimer = 30:70). Opisano zastosowany układ do wytłaczania spieniającego oraz przebieg termicznego rozkładu poroforu. Określono zależność charakteru powstającej spienionej struktury polimerów i kompozytów od rozmaitych warunków wytłaczania, np. obecności talku jako środka pomocniczego, ciśnienia, szybkości obrotów ślimaka, użycia kalibratora, miejsca pobrania próbki do badań (część zewnętrzna lub środek) bądź wprowadzenia sita spiętrającego. Przedstawiono krzywe lepkości (zależności lepkości w temp. 190 °C od szybkości odkształcania) polimerów i kompozytów. Porównano wybrane właściwości użytkowe PP oraz jego kompozytów — litych i spienianych — takie jak gęstość, wytrzymałość na zginanie, HDT i przewodnictwo cieplne. W wyniku badań uzyskano materiały porowate o małej gęstości (0,5–0,6 g/cm³) i dobrych właściwościach termoz izolacyjnych, nadające się do stosowania przede wszystkim w transporcie i budownictwie.

Słowa kluczowe: spienianie, polietylen, polipropylen, kompozyty, struktura komórkowa, właściwości użytkowe.

CELL-STRUCTURED POLYMERIC MATERIALS

Summary — A detailed description, based on the literature, of the dependence of the foaming process on the type of applied polymeric materials with special reference to polyolefins (PE and PP) was initially presented in the introductory section of this paper. The scope of the work involved comparative studies on the foaming process of waste PE-LD and PP (linear and branched) performed with the aid of chemical foaming medium, and that of particular virgin polymers. Cell composites comprising of PP filled with wood flour (filler-polymer weight ratio = 30:70) were also manufactured. A description of the applied foam extrusion system (Fig. 1) and an evaluation of the thermal decomposition of the blowing agents (Figs. 2 and 3) was made. The dependence of the structure of the polymer and composites obtained in the foaming process on the various reactive extrusion conditions such as the presence of talc as an auxiliary medium, pressure, screw rotational speed, the application of a calibrator, the position of sampling for studies (outer part or middle) or the introduction of foam screen was also determined (Figs. 4–10, 13, 18–22). The viscosity curves (dependence of viscosity at 190°C on the strain rate), melt viscosity of the polymers and composites (Figs. 11, 14, 16) were discussed. Some applicability-related parameters of PP in its bulk and foamed composites such as density, stress, heat distortion temperature (HDT) and thermal conductivity (Figs. 23–25, Table 1) were compared. In the presented studies, porous low-density (0.5–0.6 g/cm³) materials with good heat insulation properties suitable for applications especially in transport and construction were obtained.

Key words: foaming, polyethylene, polypropylene, composites, cell structure, application properties.

ZALEŻNOŚĆ PRZEBIEGU SPIENIANIA MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH OD ICH RODZAJU — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Zagospodarowanie odpadów polimerowych wiąże się z koniecznością nadania produktom uzyskiwanym z ta-

kich odpadów cech atrakcyjnych dla rynku — przede wszystkim odpowiednich właściwości użytkowych oraz ceny. Na podstawie obserwacji tendencji światowych, w tym opracowań European Plastics Recyclers Association, można wnioskować, że zalecanym sposobem zmniejszenia udziału ilości odpadów trafiających na bezużytecz-

ne składowiska jest recykling mechaniczny (materiałowy) [1, 2]. Wielokrotne przetwarzanie materiałów polimerowych wiąże się jednak z niebezpieczeństwem ich degradacji termomechanicznej, a w konsekwencji z pogorszeniem parametrów wytrzymałościowych [3, 4]. Poprawę właściwości można uzyskać w wyniku sporządzania mieszanin recyklatów z innymi polimerami, wymaga jednak to właściwego doboru komponentów oraz modyfikacji oddziaływań międzyfazowych [5–7]. Innym sposobem uzyskiwania korzystnych właściwości mechanicznych jest wytwarzanie kompozytów na podstawie odpadów polimerowych z udziałem odpowiednio dobranych napełniaczy [8–12]. W takim wypadku istotną rolę odgrywa także dobór środków pomocniczych (promotory adhezji, środki smarujące, stabilizatory).

Dalsze możliwości wykorzystania odpadów polimerowych stanowi wytwarzanie z nich materiałów porowatych, których zaletę w porównaniu z materiałami litymi stanowi mniejsza gęstość, lepsze właściwości termoizolacyjne, większa zdolność tłumienia drgań i oszczędność surowca. Cechy te sprawiają, że na materiały o strukturze komórkowej istnieje zapotrzebowanie w motoryzacji, budownictwie oraz w przemyśle opakowań. Czynniki ograniczającymi rozwój materiałów porowatych są natomiast mniejsza wytrzymałość mechaniczna, skomplikowane przetwórstwo oraz względy ekologiczne (niektóre środki spieniające wywierają szkodliwy wpływ na warstwę ozonową w ziemskiej atmosferze).

Strukturę komórkową można wytwarzać w polimerach w sposób ciągły lub okresowy, za pomocą stałych, ciekłych bądź gazowych środków spieniających, jednak w każdym wypadku procesy prowadzące do uzyskania zamierzonych właściwości pianek zależą od rodzaju użytego tworzywa, wybranej technologii oraz parametrów przetwórstwa. Ich prawidłowy wybór a także wymagana precyzja stanowią wyzwanie, jakiemu można sprostać jedynie dzięki znajomości charakterystyki lepkościowej materiału polimerowego, oddziaływań polimeru ze środkiem spieniającym oraz wiedzy na temat wpływu, jaki mają parametry technologiczne procesu spieniania, w szczególności temperatura, ciśnienie i czas, na dynamikę tworzenia struktury porowatej [13–19]. W procesie tym wyróżnia się następujące etapy:

- rozpuszczenie gazu w polimerze uzyskiwane w warunkach wysokiego ciśnienia (polimer w postaci stałej) lub wysokiej temperatury i ciśnienia (polimer w postaci ciekłej);

- nukleacja zarodków fazy gazowej w układzie, następująca wskutek gwałtownej zmiany stanu termodynamicznego materiału w wyniku dekompresji i zmiany temperatury;

- wzrost porów, których ilość i wielkość zależą od zawartości środka spieniającego, parametrów procesu i właściwości tworzywa;

- utrwalenie struktury w wyniku schłodzenia do temperatury niższej od temperatury zeszklenia polimeru lub jego usieciowania.

W zależności od rodzaju użytego polimeru uzyskuje się pianki sztywne lub miękkie, natomiast z punktu widzenia rodzaju, ilości i wielkości porów tworzywa porowate klasyfikuje się pod względem ciężaru właściwego – na pianki o dużej ($>240 \text{ kg/m}^3$), pośredniej ($240\text{--}1,6 \text{ kg/m}^3$) i małej ($<1,6 \text{ kg/m}^3$) gęstości, oraz według rodzaju porów – na tworzywa o porach zamkniętych lub otwartych.

Rozróżnia się także pianki klasyczne i mikrokomórkowe [13, 19, 20]. Te pierwsze zawierają zwykle w 1 cm^3 $10^2\text{--}10^6$ porów o wielkości przekraczającej $100 \mu\text{m}$, podczas gdy pianki mikrokomórkowe obejmują znacznie większą ilość komórek ($>10^9/\text{cm}^3$) o małych rozmiarach (ok. $10 \mu\text{m}$). W minionych latach wiele prac badawczych poświęcono tworzywom porowatym właśnie tego drugiego rodzaju, ponieważ charakteryzują się one większą wytrzymałością mechaniczną [21–26].

Zwiększenie sztywności i wytrzymałości na naprężenia rozciągające lub zginające wielu polimerów uzyskuje się na drodze sporządzania ich kompozytów z napełniaczami celulozowymi, co umożliwia wytwarzanie tzw. „sztucznego drewna” [27–36]. Jest to także metoda poprawy właściwości wytrzymałościowych odpadów polimerowych. Wadą takiego materiału jest jednak mniejsza udarność niż polimeru osnowy oraz stosunkowo duża gęstość – niemal dwukrotnie większa od gęstości naturalnego drewna [37]. Z tego względu podejmowane są badania nad spienianiem kompozytów z udziałem poliolefin. Jest to jednak operacja trudna ze względu na częściową krystaliczność polietylenu i propylenu, która zaburza wieloparametrowy proces spieniania polimerów.

Li i Matuana [38] stwierdzili, że mikrostruktura pianki wytworzonej z polietylenu dużej gęstości w niewielkim tylko stopniu zależy od rodzaju użytego chemicznego środka spieniającego, natomiast istotną rolę odgrywa jego ilość. Optymalna zawartość poroforu wynosi ok. 1 %, w przypadku zaś kompozytu PE-HD z mączką drzewną – ok. 0,5 %. Zawartość porów jest znacznie większa w spienionym polietylenie (21–50 %) niż w kompozycie (6–15 %), natomiast ich wielkość w kompozycie (45–51 μm) jest mniejsza niż w spienionym PE-HD (50–123 μm).

Spitael i Macosco [39] badając spienianie polipropylenu (PP) przy użyciu ditlenku węgla wykazali, że duży wpływ na wytwarzaną strukturę wywiera budowa polimeru. Pianki o optymalnych właściwościach zawierające dużą ilość ($10^7\text{--}10^8/\text{cm}^3$) porów o małej średnicy (40–60 μm) uzyskano z mieszaniny polipropylenu liniowego i rozgałęzionego, co przypisano zjawisku tzw. *strain hardening* (tzw. umocnienia pod wpływem odkształcenia) zapobiegającego łączeniu się sąsiadujących komórek.

Doroudiani i wspólnicy [40] stwierdzili, że mikrostruktura spienionych poliolefin zależy od stopnia ich krystaliczności, który wpływa na szybkość dyfuzji i rozpuszczalność gazu w polimerze. Wykazano, że tworzenie struktury porowatej przebiega łatwiej w mieszaninach

poliolefin niż w indywidualnych polimerach tego typu, a to ze względu na małą adhezję na granicy faz, gdzie następuje nukleacja komórek [39, 41]. Obecność włókien celulozowych w mieszaninach PE-HD/PP inhibituje jednak proces spieniania w wyniku ograniczenia rozpuszczalności gazu w takim układzie i sprzyja jego dyfuzji na zewnątrz spienianego materiału [42].

Nukleację porów spowodowaną obecnością talku wykazał Lee [43], badając spienianie PE-LD za pomocą chlorofluorowęglowodorów. Została ona przypisana obecności pustych przestrzeni na granicy faz napełnacza stopiony polimer, powstających wskutek słabego zwilżania powierzchni talku przez polietylen. Stwierdzono też, że efekt ten zwiększa się wraz z szybkością ścinania. Nukleujący wpływ napełniaczy potwierdzono w szeregu innych prac. Na przykład Khorasani i wspópr. [44] wykazali, że proces spieniania PE-HD przebiega bardziej efektywnie w obecności montmorylonitu (MMT). W nanokompozytach zawierających 2–6 % tego napełniacza płytkowego tworzy się znacznie więcej komórek ($10^{11} - 10^{12}/\text{cm}^3$) niż w polimerze nie zawierającym MMT ($10^9/\text{cm}^3$). Podobne wnioski przedstawili inni badacze [45, 46] na podstawie wyników badań spieniania polipropylenu w obecności MMT. Antunes i wspópr. [47] wykazali, że spieniając nanokompozyty PP z montmorylonitem pod wpływem azodikarbonamidu uzyskuje się poszerzenie dopuszczalnych przedziałów temperatury i czasu przetwórstwa.

Większość cytowanych badań dotyczy spieniania w autoklawie niewielkich próbek tworzywa. Taka technologia przydatna jest, na przykład, do otrzymywania jednostkowych polimerowych rusztowań (*scaffolds*) do hodowli tkanek na potrzeby chirurgii rekonstrukcyjnej, nie stosuje się jej jednak do wytwarzania w sposób seryjny wyrobów użytkowych o znacznie większych rozmiarach.

Stosunkowo dobrze poznany jest inny proces periodycznego spieniania – wtryskiwanie porujące. Bieliński opisał tę technikę porowania i przedstawił właściwości PP i PCV spienianego za pomocą chemicznych środków spieniających [18]. W zależności od parametrów procesu i zawartości poroforu (0,5–2 % mas.) uzyskiwane pory miały wielkość 10–350 μm i wykazywały duży rozrzut wymiarów w analizowanym przekroju, a właściwości wytrzymałościowe tych materiałów porowatych z reguły ulegały pogorszeniu w porównaniu z właściwościami odpowiedniego tworzywa litego.

Proces spieniania o charakterze ciągłym stanowi wytłaczanie. Technologia ta jest wprawdzie stosowana w przemyśle, jednak wiele kwestii pozostaje jeszcze otwartych i nie znalazło narazie wyjaśnienia. Zalicza się do nich m.in. możliwość regulacji wielkości porów, ich równomierną dystrybucję w materiale, zrozumienie mechanizmu krystalizacji polimerów zawierających rozpuszczony gaz, uzyskanie całkowitego rozpuszczenia gazu w polimerze, zapewnienie stabilnego przebiegu wytłaczania spieniającego bądź sposób wytwarzania próbek do badań właściwości.

Wytłaczanie porowatego polietylenu badał m.in. Sikora [48], oceniając współpracę stref wytłaczarki podczas wytwarzania spienianych rur oraz właściwości wytrzymałościowe próbek, których gęstość pozorna wynosiła 550–750 kg/m^3 . Wytłaczanie spieniające kompozytów PE-HD z włóknami drzewnymi przy użyciu ditlenku węgla opisał Park i wspópr. [49]. Wykazali oni, że do wytworzenia prawidłowej struktury porowatej istotne jest utrzymywanie temperatury dyszy $<150\text{ }^\circ\text{C}$ i szybkie schłodzenie stopionej masy. W optymalnych warunkach wytłaczania uzyskiwano gęstość spienionego kompozytu mieszczącą się w przedziale 600–800 kg/m^3 .

Celem niniejszej pracy było określenie czynników istotnych w uzyskiwaniu metodą wytłaczania w wariacie technologii ciągłej tworzyw porowatych z poliolefin pierwotnych (PE-LD i PP) albo odpadowych a także z ich kompozytów z mączką drzewną, oraz przedstawienie wpływu tych czynników na morfologię i właściwości użytkowe wytwarzanych materiałów. W wyborze polimerów kierowano się faktem, że polietylen i polipropylen stanowią łącznie niemal 50 % globalnej produkcji tworzyw polimerowych i ponad 60 % masy zbieranych odpadów. Spienianie poliolefin, ze względu na ich częściowo krystaliczną strukturę, jest znacznie trudniejsze niż polimerów amorficznych, jednak zalety użytkowe uzyskiwanych produktów powodują, że proces ten jest stale rozwijany [50]. W opisywanej poniżej pracy zastosowaliśmy chemiczny środek spieniający (CSS), który umożliwia wprowadzenie gazu do stopionego polimeru w znacznie prostszy technologicznie sposób, niż ma to miejsce w wypadku bezpośredniego użycia gazu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Badano dwa gatunki polietylenu: pierwotny Malen E MGWX23DO22 z Blachowni (PEv-LD) oraz odpadowy – poużytkową folię typu *stretch* (PEe-LD), którą poddano aglomeracji i granulacji.

Stosowano także trzy gatunki polipropylenu: materiały pierwotne Daploy WB130HMS produkcji firmy Borealis o strukturze rozgałęzionej (PP1) oraz liniowy HP500J produkcji firmy Basell Orlen Polyolefins (PP2), a także produkt odpadowy po wielokrotnym wytłaczaniu spieniającym kompozytu z mączką drzewną opartego na polimerze PP1.

Do otrzymywania kompozytów stosowano mączkę z drzew liściastych Rettenmaier HB120 (0,2–0,4 mm) oraz modyfikator płynięcia (zastrzeżenia dotyczące składu – w trakcie postępowania patentowego).

W celu zwiększenia adhezji międzyfazowej stosowano 2 % kompatybilizatora Licomont AR 504 firmy Clariant, stanowiącego produkt szczepienia PP bezwodnikiem maleinowym.

Strukturę porowatą wytwarzano przy użyciu 2 % CSS o efekcie endotermicznym typu Hydrocerol również fir-

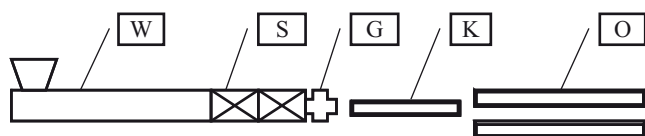
my Clariant, których rozkład następuje w temperaturze przetwórstwa poliolefin; mianowicie, w przypadku PE wykorzystywano porofor PLC 742, natomiast PP – gatunek CF40E.

Jako środek pomocniczy stosowano talk Talc Premium HTP1 firmy Imifabi o granulacji 5 μm (por. cytowany powyżej odsylnic [43]).

Wytwarzanie kompozytów i otrzymywanie próbek do badań

Kompozyty wytwarzano w wyniku zmieszania mączki drzewnej ze stopionym PP w (stosunek 30/70) w mieszalniku okresowym typu *internal mixer* Haake Rheomix 600; temperatura mieszania wynosiła 180 °C.

Spienianie prowadzono metodą ciągłą w procesie wytłaczania. W tym celu stosowano zestaw złożony z dwuślimakowej wytłaczarki przeciwbieżnej Haake CTW100 (W), dwóch mieszalników statycznych (S), głowicy formującej (G) z wymiennymi ustnikami, kalibratora (K) oraz odciągu gąsienicowego (O) (rys. 1). Podczas wytłaczania rejestrowano wartość momentu obrotowego, tem-



Rys. 1. Schemat układu do wytłaczania spieniającego (znaczenie symboli – por. tekst)

Fig. 1. Scheme of foam extrusion system (symbol illustrations in text)

peraturę stref wytłaczarki, mieszalników i głowicy a także ciśnienie w cylindrze i głowicy wytłaczarki. Temperaturę poszczególnych elementów zmieniano stosownie do użytego materiału oraz uzyskiwanych efektów spieniania; problem ten omówiono w dalszej części artykułu. Próbki miały postać pręta o przekroju kołowym lub prostokątnym i o wymiarach zależnych od uzyskanego efektu spieniania. Badano także materiały otrzymane bez udziału poroforu.

Próbki do badań reologicznych wytwarzano metodą prasowania, otrzymując płytki grubości 1 mm przy użyciu prasy hydraulicznej z płytami grzejno-chłodzącymi LabTech. Stosowane do badań wytrzymałościowych próbki w kształcie beleczek i wiósełek otrzymywano metodą wtryskiwania z zastosowaniem mikrowtryskarki pneumatycznej PROMA. Temperatura formowania próbek polietylenowych wynosiła 180 °C, natomiast opartych na polipropylenie 200 °C.

Metody oceny właściwości otrzymanych materiałów

– Właściwości lepkosprężyste materiałów w stanie stopionym oznaczano przy użyciu reometru rotacyjnego

Rotovisco RT20 (Haake), stosując układ pomiarowy płytka/płytkę w trybie oscylacji. Wyznaczano przy tym lepkość oraz moduł zachowawczy i moduł stratności w funkcji częstotliwości deformacji; temperatura pomiaru wynosiła 190 °C.

– Wytrzymałość stopionej masy określano przy użyciu aparatu Rheotens, mierząc wielkość siły podczas rozciągania strugi stopionego tworzywa wytłaczanego przez dyszę kołową reometru kapilarnego RheoTester 1000 (Göttfert).

– Do analizy termogravimetrycznej zastosowano aparat TGA7 (Perkin Elmer).

– Gęstość materiałów badano metodą hydrostatyczną, stosując wagę WPB210/C/1 produkcji Radwag.

– Wytrzymałość na rozciąganie oraz zginanie określano w odniesieniu do znormalizowanych próbek, wykorzystując maszynę wytrzymałościową Lloyd LR10K.

– Temperaturę ugięcia pod obciążeniem oznaczano przy użyciu aparatu HDT3Vicac (Ceast); obciążenie próbki wynosiło 0,45 MPa, a szybkość ogrzewania 120 deg/h.

– Morfologię materiałów scharakteryzowano za pomocą mikroskopów optycznych AxioImager M1m (Zeiss) oraz Biolar (PZO), wyposażonych w system rejestracji obrazu. Próbki do badań mikroskopowych grubości 0,1 mm przygotowywano przy użyciu mikrotomu. Obserwacje struktury mikrościńków prowadzono w świetle odbitym lub przechodzącym, do analizy zaś obrazu stosowano programy AxioVision oraz IRYS.

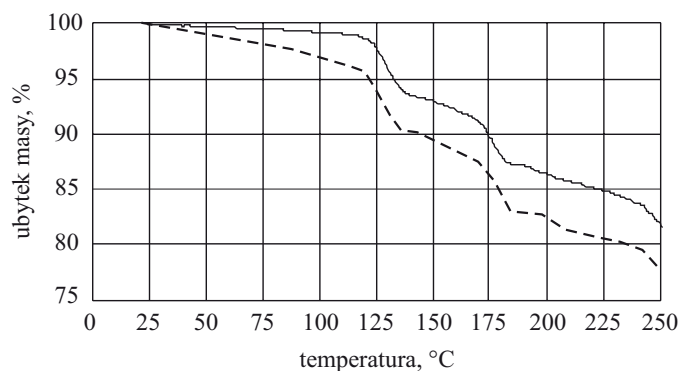
– Współczynnik przewodzenia ciepła oznaczano przy użyciu aparatu Thasys THA01 (Hukseflux Thermal Sensors), stosując glicerol jako medium wypełniające komorę pomiarową.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Dobór parametrów procesu spieniania wiąże się z rodzajem użytych składników. Podstawowe znaczenie ma temperatura, np. w wypadku stosowania chemicznych środków spieniających temperatura musi być na tyle wysoka, aby spowodować ich rozkład zapewniający wydzielanie produktów gazowych w ilości niezbędnej do wytworzenia struktury porowatej w stopionym polimerze, nie może być jednak zbyt wysoka, aby nie spowodować degradacji tworzywa. Ze względu na obecność w omawianych tu materiałach napełniacza celulozowego (mączki drzewnej) maksymalna dopuszczalna temperatura wynosiła 220 °C. Uwzględniając ten fakt, a także rodzaj użytych polimerów oraz temperaturę ich przemian fazowych wybrano wymienione uprzednio chemiczne środki spieniające zawierające kwas cytrynowy $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ oraz wodorowęglan sodu, ulegające rozkładowi w przedziale temp. 120–200 °C zgodnie z reakcją:



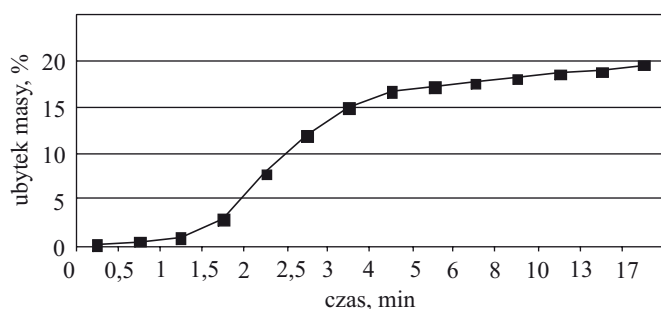
Krzywe rozkładu termicznego stosowanych poroforów przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Krzywe TG poroforu CF40E (—) i PCL 742 (---) przeprowadzonej w atmosferze powietrza

Fig. 2. TG curves of analysis performed in air obtained for CF40E (—) and PCL 742 (---) blowing agents

Efektywne wykorzystanie CSS wymaga nie tylko odpowiedniej temperatury, ale również czasu niezbędnego do wytworzenia produktów gazowych. W celu jego określenia przeprowadzono badanie dynamiki rozkładu w temp. 160 °C użytego tu poroforu o wyższej temperaturze rozkładu (CF-40E) (rys. 3); czas niezbędny dla uzyskania istotnego rozkładu tego środka wynosił więc



Rys. 3. Dynamika rozkładu poroforu CF40E w temp. 160 °C

Fig. 3. Decomposition of CF40E blowing agent at 160 °C

ok. 5 min. Uwzględniając fakt, że dystrybucja i rozpuszczenie wydzielonego gazu w stopionym polimerze również wymaga odpowiednio długiego czasu przebywania oraz wytworzenia naprężeń mechanicznych i przepływów mieszających, zastosowano mieszalniki statyczne (S) umieszczone przed głowicą wylączarską (G) (por. rys. 1). Zapewniają one podział strugi polimeru opuszczającej cylinder wylączarki na szereg strumieni i ich intensywne mieszanie, co umożliwia uzyskanie stabilnego stanu termodynamicznego materiału. Taka konfiguracja układu wylączarskiego była stosowana do spieniania zarówno polietylenu, jak i polipropylenu.

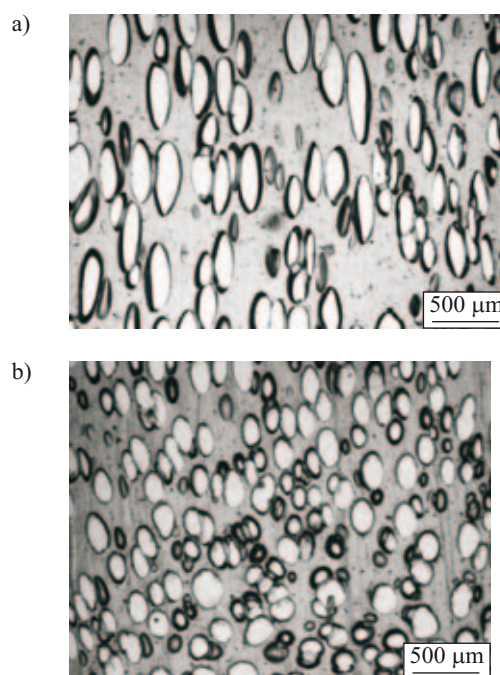
Jak już wspomniano, przeprowadzone przez nas badania miały na celu optymalizację warunków wylączania spieniającego poliolefin oraz ich kompozytów z mączką drzewną, przy czym szczególną uwagę zwrócono na morfologię materiałów, ponieważ ma ona bardzo

duże znaczenie w kształtowaniu właściwości użytkowych, zwłaszcza w wypadku tworzyw spienianych.

Spienianie polietylenu

Polimer pierwotny

Rysunek 4 ilustruje wpływ obecności talku na jakość wytwarzanej struktury spienionego PE-LD. Materiał wytworzony bez udziału talku ma gęstość 0,584 g/cm³ i zawiera pory o średniej powierzchni 39 · 10³ μm², natomiast polietylen zawierający 0,5 phr talku zawiera znacznie więcej porów charakteryzujących się przy tym mniejszymi wymiarami (średnia powierzchnia 8,5 · 10³ μm²) i wy-

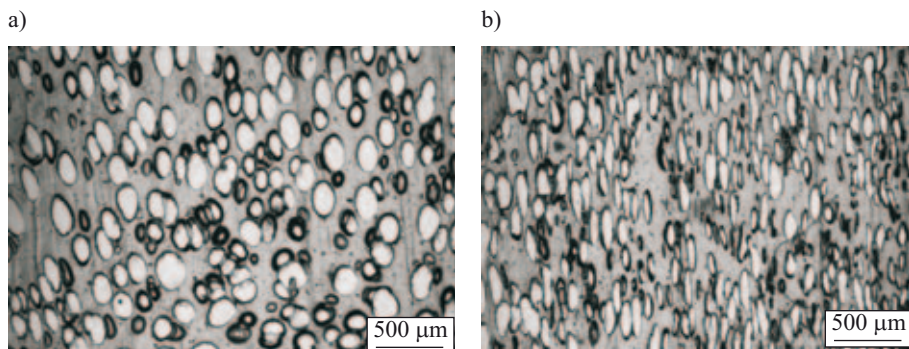


Rys. 4. Struktura spienionego pierwotnego polietylenu (PE-LD) wytłaczanego bez talku (a) lub zawierającego 0,5 phr talku (b)

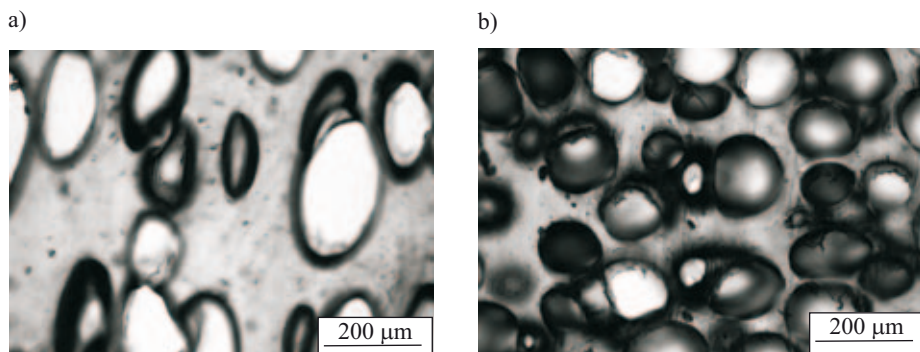
Fig. 4. Structure of the virgin polyethylene (PE-LD) foam extruded a) without talc and b) with 0.5 phr of talc

kazuje nieco mniejszą gęstość, mianowicie 0,570 g/cm³. Przedstawione wyniki potwierdzają wnioski innych badaczy, wskazujących na korzystny wpływ dodatków nukleujących powstawanie porów [43]; wyniki dalszych naszych badań nad poszukiwaniem optymalnych warunków spieniania polietylenu dotyczą więc materiału zawierającego dodatek talku.

Określając wpływ warunków wylączania na morfologię spienianego materiału stwierdziliśmy, że udział porów o małych wymiarach można także zwielokrotnić dzięki zwiększeniu szybkości wylączania (rys. 5). W wypadku szybkości wylączania 30 obr./min uzyskaliśmy materiał o średniej powierzchni porów 20 · 10³ μm², w



Rys. 5. Struktura spienionego polietyleny wytłaczanego z szybkością 30 obr./min (a) albo 40 obr./min (b)
Fig. 5. Structure of polyethylene foam extruded at: a) 30 rpm and b) 40 rpm



Rys. 6. Wpływ ciśnienia wytłaczania na strukturę spienionego polietyleny; ciśnienie: $8,0 \cdot 10^5$ Pa (a) lub $22,2 \cdot 10^5$ Pa (b)
Fig. 6. Influence of extrusion pressure on the structure of extruded polyethylene foam; a) $8,0 \times 10^5$ Pa and b) $22,2 \times 10^5$ Pa

materiale zaś wytłaczanym z szybkością 40 obr./min — $8,5 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$; gęstość obu materiałów jest natomiast porównywalna i wynosi, odpowiednio, $0,570 \text{ g/cm}^3$ i $0,576 \text{ g/cm}^3$. Obserwacje te można przypisać uwalnianiu pod wpływem naprężeń mechanicznych cząstek gazu zaokludowanych w kawernach napełniacza [43]. Ponadto, zwiększenie szybkości procesu wytłaczania powoduje gwałtowniejszą zmianę stanu termodynamicznego materiału z chwilą opuszczenia dyszy formującej i nukleację porów w większej ilości miejsc. Ponieważ w polimerze rozpuszczona jest skończona ilość gazu, z chwilą dekompresji stopionego tworzywa wzrost większej ilości porów kończy się tu szybciej z powodu wyczerpania dostępnego gazu, zatem ich wielkość jest mniejsza.

Zaobserwowaliśmy także, że powstawaniu porów o mniejszej powierzchni sprzyja generowanie wysokiego ciśnienia w cylindrze. W opisanym układzie wytłaczarskim realizowano ten cel w wyniku dodatkowego stosowania sit spiętrzających. Rysunek 6a przedstawia morfologię materiału wytłaczanego pod ciśnieniem $8,0 \cdot 10^5$ Pa (bez spiętrzania), natomiast rys. 6b — przekrój pianki PE wytłaczanej pod ciśnieniem $22,2 \cdot 10^5$ Pa (wykorzystanie jednego sita).

Stwierdziliśmy przy tym, że spienianie polietyleny w warunkach mniejszego ciśnienia prowadzi do powstawania porów o zróżnicowanych wymiarach (50–200 μm), natomiast zwiększenie ciśnienia pozwala na wytwarzanie materiału o bardziej jednorodnej strukturze i znacznie mniejszej wielkości porów (50–100 μm). Jest to spowodowane większą różnicą ciśnienia w stosunku do atmosferycznego (po opuszczeniu przez stopioną masę dyszy formującej), a więc i większą różnicą stanu termodynamicznego towarzyszącego przemianie jedno-

fazowego roztworu gazu w polimerze w dwufazowy układ polimer/gaz. W myśl teorii nukleacji, szybkość nukleacji porów jest proporcjonalna do różnicy ciśnienia, jakiej podlega roztwór gazu w polimerze po dekompresji [51]. W związku z tym należy spodziewać się większej ilości zarodków porów w materiale opuszczającym głowicę w warunkach większej różnicy ciśnienia względem atmosferycznego, co powoduje — wobec skończonej ilości rozpuszczonego gazu — że kończą one swój wzrost już po osiągnięciu mniejszej średnicy.

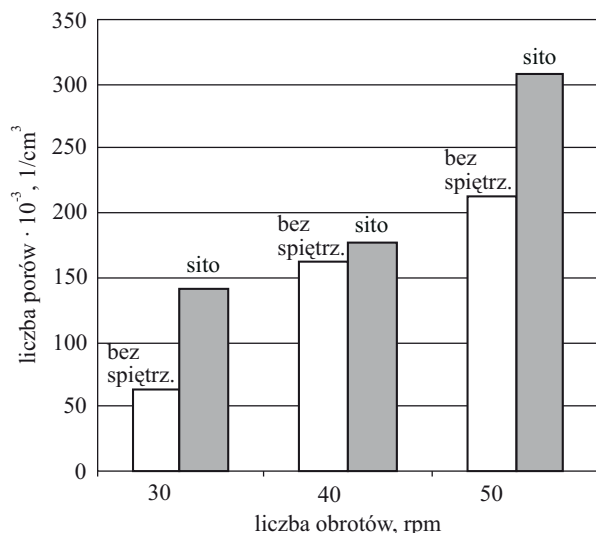
Obrazy mikroskopowe struktury materiałów wykorzystaliśmy do określenia populacji komórek oraz ich charakterystyki geometrycznej, poddając analizie ok. 60 komórek ze środkowego obszaru próbek. Ilość porów N na 1 cm^3 objętości obliczano z wyrażenia [39]:

$$N = \left[\frac{n}{A} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (2)$$

gdzie: n — ilość komórek, A — pole powierzchni, na której zliczano komórki.

Na rysunku 7 przedstawiono ilość porów przypadających na 1 cm^3 PE spienianego w różnych warunkach wytłaczania. Wyraźnie widoczne są dwie tendencje, mianowicie zwiększanie ilości porów zarówno z szybkością wytłaczania (rpm), jak i z ciśnieniem uzyskiwanym w wyniku spiętrzania stopionego tworzywa na sicie. Ten kierunek zmian jest pożądany, ponieważ materiały zawierające dużą ilość porów o małych wymiarach wykazują korzystniejsze właściwości wytrzymałościowe.

Należy pamiętać, że zmiana stanu termodynamicznego tworzywa w wyniku dekompresji po opuszczeniu głowicy wytłaczarskiej przebiega w skończonym czasie, mierzonym do schłodzenia polimeru poniżej jego tempe-



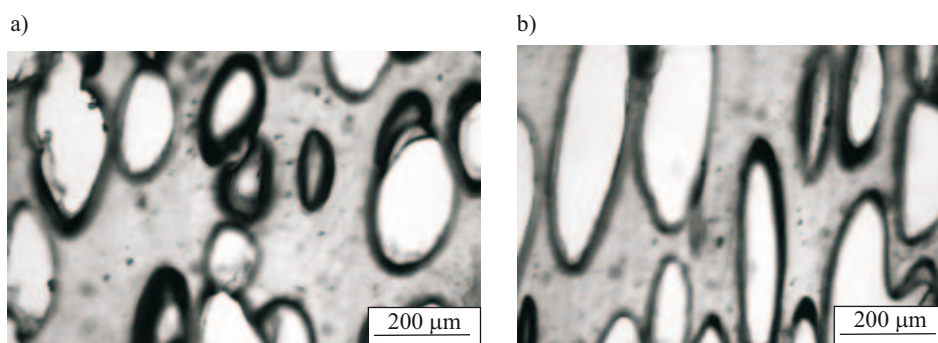
Rys. 7. Wpływ warunków wytłaczania na populację porów w 1 cm³ spienionego polietylenu

Fig. 7. Influence of extrusion parameters on cell density in 1 cm³ of polyethylene foam

polimerowej. Natomiast w części centralnej profilu ta możliwość jeszcze istnieje i w związku z tym następuje dalszy wzrost wielkości porów, a nawet łączenie się sąsiadujących komórek w duże pęcherze, co prowadzi do zapadania się powierzchni i utraty zamierzonej struktury geometrycznej wytłaczanej kształtki.

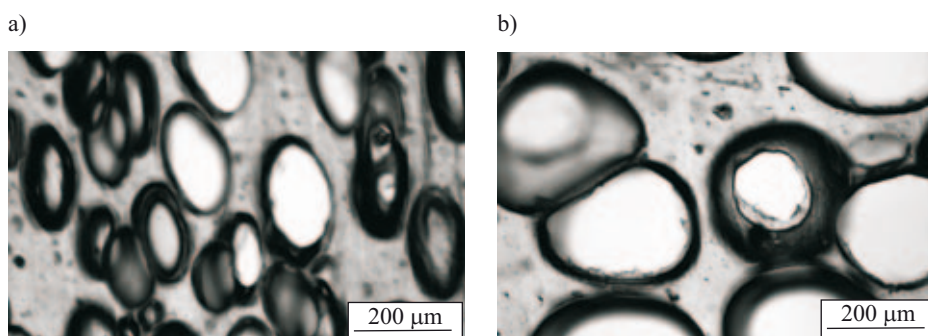
W celu zapobieżenia tym niekorzystnym zjawiskom związanym z powolnym chłodzeniem atmosferycznym można stosować chłodzenie wymuszone w formie swobodnej (nadmuch powietrza, chłodzenie w wodzie), lub z kalibracją. W opisywanych tu badaniach stosowaliśmy kalibrator chłodzony wodą, wyposażony w kanały próżniowe pozwalające na utrzymanie prawidłowego kształtu próbki.

Rysunek 9 ilustruje wpływ sposobu chłodzenia na morfologię spienionego PE. Zastosowanie kalibratora pozwala więc na uzyskanie materiału o małych porach (50–100 μm) i niewielkim rozrzucie ich wielkości, natomiast swobodne chłodzenie w powietrzu prowadzi do powstawania znacznie większych porów (200–250 μm).



Rys. 8. Struktura spienionego profilu z polietylenu: a) część zewnętrzna, b) środek próbki

Fig. 8. Cross-sectional structure of polyethylene at: a) surface and b) core



Rys. 9. Struktura spienionego polietylenu wytłaczanego z kalibracją (a) lub w warunkach swobodnego wypływu (b)

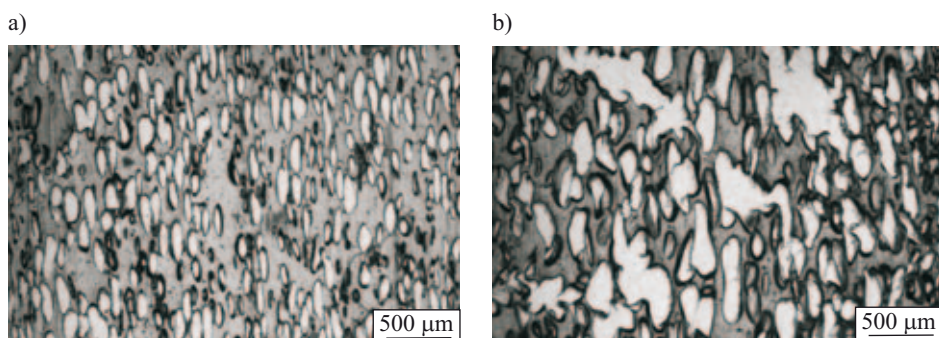
Fig. 9. Structure of extruded polyethylene foam: a) with calibration and b) under free flow conditions

ratury zeszklenia. Wpływ dynamiki chłodzenia na wielkość porów obserwowaliśmy porównując morfologię wytłaczanego profilu o gęstości 0,602 g/cm³ w jego części centralnej i zewnętrznej (rys. 8). Wielkość porów w zewnętrznej warstwie (a) jest znacznie mniejsza niż w środku próbki (b), co wiąże się z różnicą temperatury w tych częściach. Mianowicie, warstwa zewnętrzna po opuszczeniu ustnika formującego w wyniku wymiany ciepła z otoczeniem szybciej uzyskuje temperaturę niższą od przedziału temperatury zeszklenia polimeru, co powoduje, że tworzone pory muszą zakończyć proces wzrostu wobec braku możliwości dalszego odkształcania fazy

Jest to spowodowane dłużej trwającym procesem wzrostu porów oraz ich łączenia w większe domeny.

Polimer odpadowy

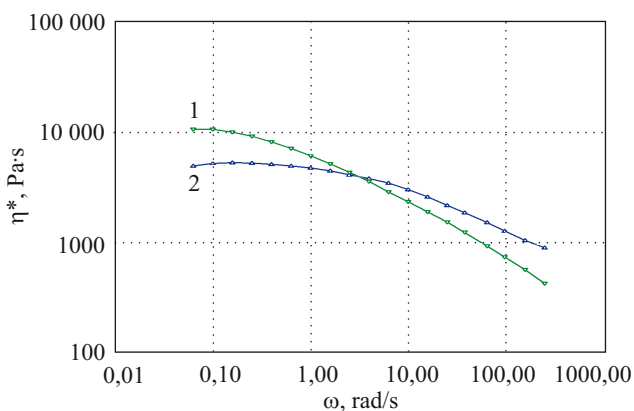
Opisane powyżej obserwacje dotyczące wytłaczania pierwotnego polietylenu (PEv-LD) zasadniczo potwierdziły się w badaniach polietylenu odpadowego (PEe-LD). Należy jednak przy tym uwzględnić fakt, że o efektywności spieniania decydują właściwości lepkospęrzyste polimerów oraz ich zdolność do odkształceń w stanie stopionym. Na rys. 10 przedstawiono morfologię



Rys. 10. Struktura spienionego polietylenu pierwotnego (PE_v-LD, rys. a) i odpadowego (PE_e, rys. b) wytłaczanego z szybkością 40 obr./min
Fig. 10. Foam structure of virgin [PE_v-LD (Fig. a)] polyethylene and recycled [PE_e, Fig. b)] polyethylene extruded at 40 rpm

polietylenu pierwotnego (rys. 10) i odpadowego spienianego w identycznych warunkach. Pory są małe i dość jednolite w wypadku PE_v-LD (50–100 μm), natomiast struktura PE_e-LD jest niejednorodna i obejmuje komórki o znacznie większych rozmiarach, co powoduje małą gęstość materiału (0,447 g/cm³).

Różnice te można wyjaśnić na podstawie wyników badań cech reologicznych. Jak wynika z rys. 11, krzywe lepkości w temp. 190 °C obu polimerów różnią się zarówno pod względem wartości η^* , jak i przebiegu. Polietylen pierwotny (krzywa 1) wykazuje większą lepkość stopu w obszarze małych szybkości odkształcania, co świadczy o jego większym ciężarze cząsteczkowym niż polimeru odpadowego. Kształt krzywej lepkości odzwierciedla różnice strukturalne obu typów PE.

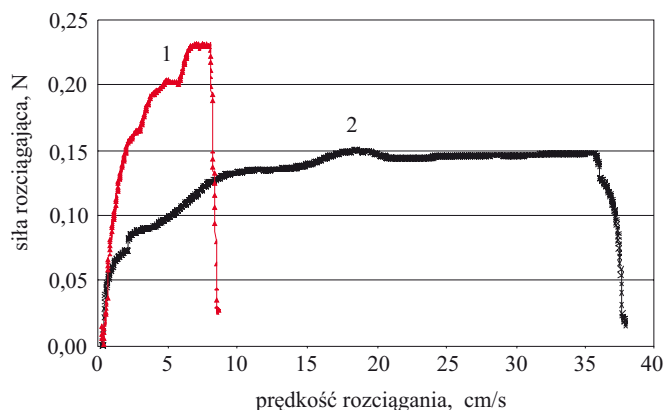


Rys. 11. Krzywe lepkości (η^*) w temp. 190 °C PE_v-LD (1) i PE_e-LD (2); ω – szybkość odkształcania
Fig. 11. Viscosity (η^*) curves at 190 °C of PE_v-LD (1), and PE_e-LD; ω – strain rate

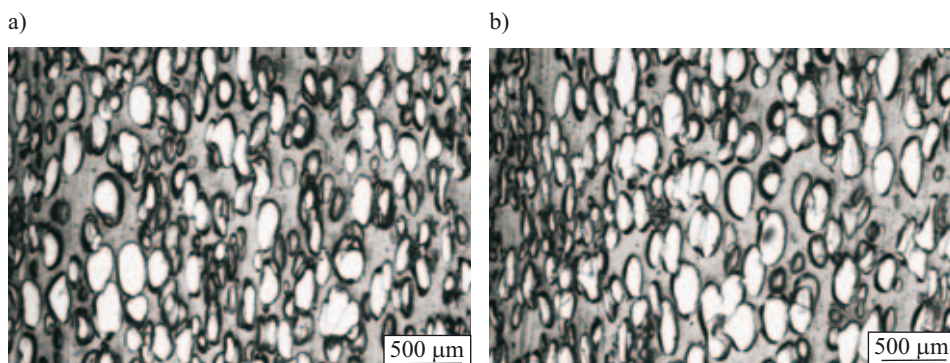
Wyraźnie zaznaczony charakter pseudoplastyczny oraz niewielki przedział przepływu niutonowskiego sugerują większą polidispersyjność i większy udział składowej sprężystej w reakcji stopionego PE_v-LD na przykładane naprężenia. Potwierdzenie tych przypuszczeń stanowią wyniki badań rozciągania strugi stopionego tworzywa (rys. 12). Siła powodująca w tych warunkach zerwanie polimeru pierwotnego wynosi 23 cN i jest znacznie większa od siły rozrywającej strugę polimeru PE_e-LD (15 cN). Wprawdzie ten drugi materiał jest zdolny do większych deformacji niż pierwotny PE_v, jednak

nie jest on w stanie przenosić znaczne naprężenia. Z tego powodu komórki powstające z zarodków gazu uwolnionego w stopionym polimerze w wyniku gwałtownej dekompresji zwiększają swobodnie swoją objętość, napotykając na niewielki opór stopionego polimeru ze względu na mniejszą lepkość PE_e-LD niż PE_v-LD. Jednocześnie ścianki sąsiadujących porów poddawane są naprężeniom rozciągającym i po przekroczeniu granicznej wartości ich wytrzymałości ulegają rozerwaniu, co prowadzi do połączenia mniejszych porów w większe. Taki właśnie obraz obserwuje się na zdjęciu przedstawiającym morfologię spienionego PE_e-LD.

Zmiany strukturalne będące następstwem złożonej historii termomechanicznej są przyczyną pogorszenia użytkowych właściwości polimerów odpadowych w porównaniu z materiałami pierwotnymi. Wpływ zmian strukturalnych na charakterystykę lepkością w stanie stopionym ma istotne znaczenie w przetwórstwie tworzyw polimerowych, zwłaszcza zaś w wypadku technologii spieniania, kiedy to obie składowe odgrywają ważną rolę na poszczególnych etapach procesu. Kabamba i Rodrigue [52] wykazali, że w wyniku wielokrotnego przetwórstwa zmniejsza się podatność do spieniania polietylenu małej gęstości. Wraz z kolejnymi cyklami wytłaczania ilość tworzonych porów ulega zmniejszeniu, natomiast zwiększa się ich wielkość. Obserwowane zależności zostały przypisane zmianie właściwości lepkościowych stopionego wtórnego tworzywa, w szczególności



Rys. 12. Krzywe rozciągania stopionych PE_v-LD (1) i PE_e-LD (2)
Fig. 12. Stress-strain curves of melts: (1) – PE_v-LD; (2) – PE_e-LD

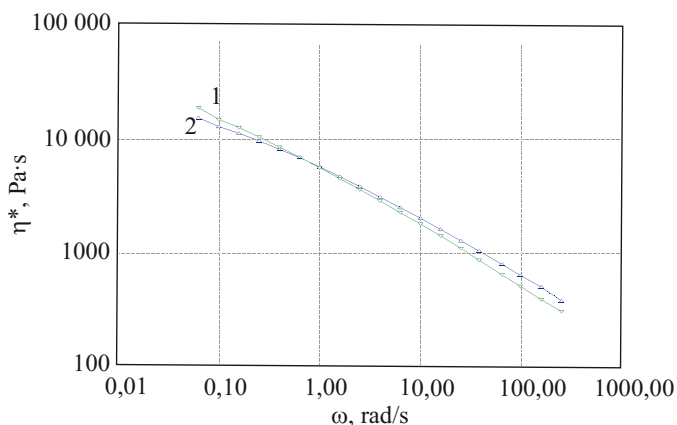


Rys. 13. Struktura spienionego PEE-LD wytłaczanego z 1 sitem spiętrzającym z szybkością 30 obr./min (a) lub 40 obr./min (b)
Fig. 13. Structure of recycled PEE_e extruded with a single screen at: a) 30 rpm and b) 40 rpm

jego zdolności do deformacji pod wpływem naprężeń rozciągających. Stosując jednak odpowiednie zabiegi technologiczne można uzyskać zadowalający efekt spieniania. W wypadku opisywanego tu materiału (PEE-LD) sprężenie stopionej masy za pomocą sita spowodowało ok. 3,5-krotne zwiększenie ciśnienia w głowicy i dwukrotne zmniejszenie pola przekroju porów. Na przykład, materiał wytłaczany z szybkością 30 obr./min pod ciśnieniem $22 \cdot 10^5$ Pa miał gęstość $0,564 \text{ g/cm}^3$, a ilość porów w 1 cm^3 przekraczała 128 000 (por. rys. 13).

Spienianie polipropylenu i jego kompozytów

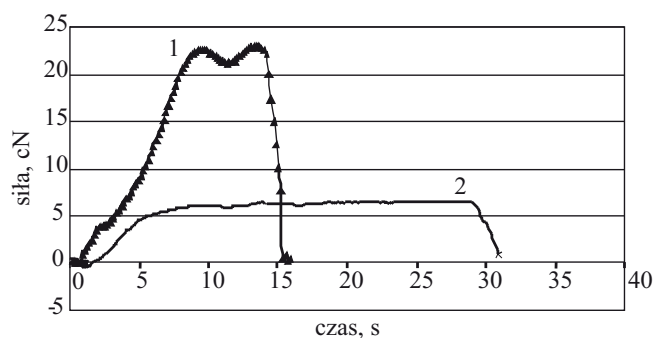
Badania procesu spieniania polipropylenu i kompozytów PP z mączką drzewną zostały poprzedzone oznaczeniami ich charakterystyki lepkosprężystej. Przebieg krzywych lepkości polimeru rozgałęzionego Daploy WB130HMS (PP1) w temp. $190 \text{ }^\circ\text{C}$ oraz jego kompozytu przedstawiono na rys. 14. Ten gatunek polipropylenu ma więc wyraźny charakter pseudoplastyczny niemal w całym zakresie szybkości deformacji. Kompozyt z mączką drzewną wykazuje podobną jak PP1 lepkość a także wyrażoną podobnym kątem nachylenia krzywej pseudoplastyczność. Niewielka różnica lepkości wartości η^* , wynikająca z dodatku modyfikatora, pozwala na przewi-



Rys. 14. Krzywe lepkości w temp. $190 \text{ }^\circ\text{C}$ PP1 (1) oraz jego kompozytu z mączką drzewną (2); ω — szybkość odkształcania
Fig. 14. Viscosity curves at $190 \text{ }^\circ\text{C}$ of (1) — PP1 and (2) — its wood flour composite; ω — strain rate

dywanie w obu wypadkach podobnego charakteru struktury spienionego materiału.

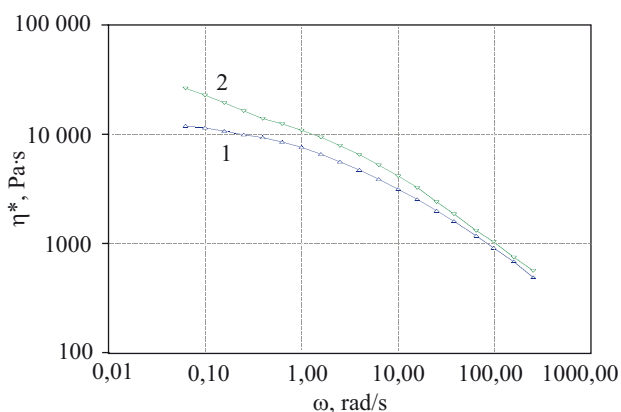
Porównanie krzywych rozciągania stopionych materiałów wskazuje jednak na istotne różnice ich wytrzymałości. Mianowicie, maksymalna wartość siły na krzywej rozciągania polipropylenu PP1 wynosi 23 cN, natomiast w wypadku kompozytu nie przekracza 7 cN (rys. 15). Sugeruje to znacznie łatwiejsze w tym drugim układzie rozrywanie ścianek sąsiadujących komórek i łączenie ich w pory o dużej powierzchni.



Rys. 15. Krzywe rozciągania stopionego PP1 (1) oraz jego kompozytu z mączką drzewną (2)
Fig. 15. Stress-strain curves of the melts: (1) — PP1 and (2) — its wood flour composite

Charakterystyka lepkosprężysta w temp. $190 \text{ }^\circ\text{C}$ polipropylenu HP500J (PP2) różni się od odpowiedniej charakterystyki rozgałęzionego PP1 z rys. 14 mniej zaznaczonym charakterem pseudoplastycznym oraz większą lepkością stopionej masy w obszarze dużej szybkości deformacji (rys. 16). Kompozyt zawierający 30 % mas. mączki drzewnej wykazuje w stanie stopionym w przedziale niewielkich deformacji większe opory niż PP2, jednak w warunkach wytłaczania jego lepkość niewiele odbiega od wartości η^* polimeru stanowiącego osnowę.

Istotne różnice między badanymi gatunkami polipropylenu stwierdziliśmy na podstawie badań ich wytrzymałości w stanie stopionym. Struga polimeru PP2 wytrzymuje siłę 9,5 cN i ulega zerwaniu po upływie ok. 9 s (rys. 17), podczas gdy w wypadku PP1 są to, odpowiednio, wartości 23 cN i 15 s. Z porównania tego wynika, że



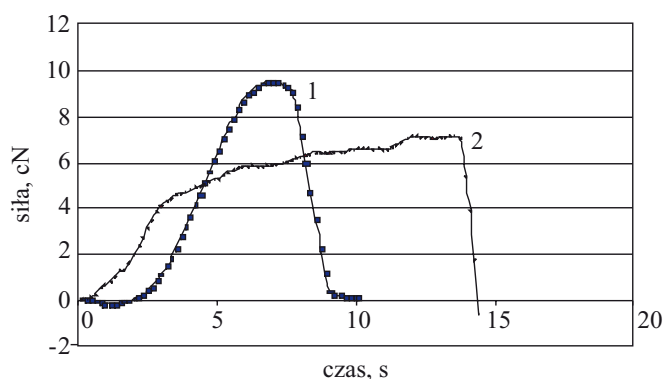
Rys. 16. Krzywe lepkości w temp. 190 °C PP2 (1) oraz jego kompozytu z mączką drzewną (2)

Fig. 16. Viscosity curves at 190 °C of: (1) — PP2 and (2) — its wood flour composite

polipropylem PP2 jest mniej przydatny do spieniania ze względu na większą podatność na rozrywanie ścianek sąsiadujących porów podczas zwiększania ich objętości. Przypuszczenia te znalazły potwierdzenie w próbach wytłaczania spieniającego.

Jeszcze większe różnice występują pomiędzy wartościami wytrzymałości na rozciąganie strug kompozytów obydwu tych typów polimerów. Kompozyt na osnowie PP2 jest wprawdzie w stanie przenosić podobne siły jak kompozyt z PP1 (7 cN), ulega jednak zerwaniu już po 14 s, podczas gdy w wypadku kompozytu na osnowie PP1 czas ten przekracza 30 s. Oznacza to, że na etapie wzrostu porów w kompozycie sporządzonym przy użyciu PP2 występuje znacznie większe prawdopodobieństwo rozrywania materiału poddanego naprężeniom rozciągającym.

Powyższe przypuszczenia potwierdziły wyniki spieniania kompozytu. Struktura porowata w kompozycie na osnowie PP1 charakteryzuje się komórkami o zbliżonej wielkości (130–200 μm) i równomiernym rozmieszczeniu (rys. 18). W kompozycie wytworzonym przy udziale PP2 rozrzut wielkości porów jest znacznie większy (150–350 μm), co należy wiązać z rozrywaniem ścianek sąsiadujących porów i łączeniem kilku komórek.



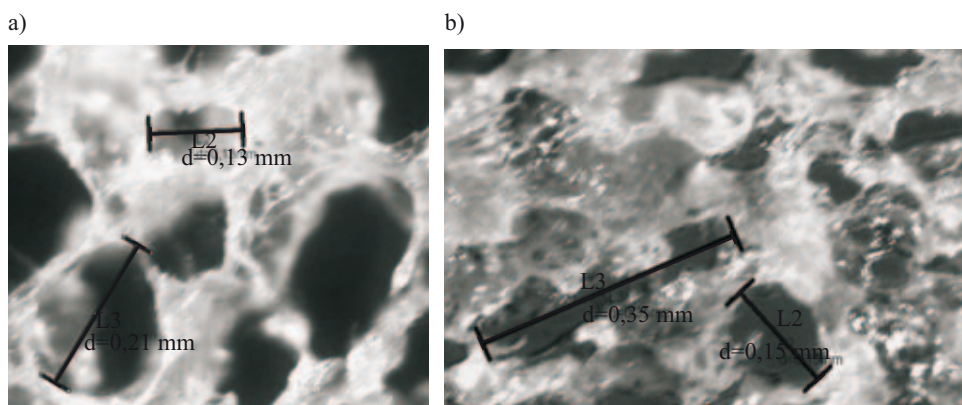
Rys. 17. Krzywe rozciągania stopionego PP2 (1) oraz jego kompozytu z mączką drzewną (2)

Fig. 17. Stress-strain curves of the melts: (1) — PP2 and (2) — its wood flour composite

Poniżej przedstawiamy wyniki badań wpływu parametrów wytłaczania na jakość otrzymanych tworzyw porowatych dotyczące kompozytów wytworzonych na osnowie polimeru o właściwościach korzystniejszych do spieniania, tj. polipropylenu PP1, oraz odpadu powstałego w wyniku wielokrotnego wytłaczania tego kompozytu. Potwierdzono przy tym opisane już tu obserwacje uzyskane podczas wytłaczania spieniającego PE-LD. Mianowicie, struktura przekroju wytłaczanego profilu kompozytu PP1 różni się w warstwie brzegowej i w środku (rys. 19), co wiąże się z dynamiką chłodzenia i możliwością deformacji polimeru.

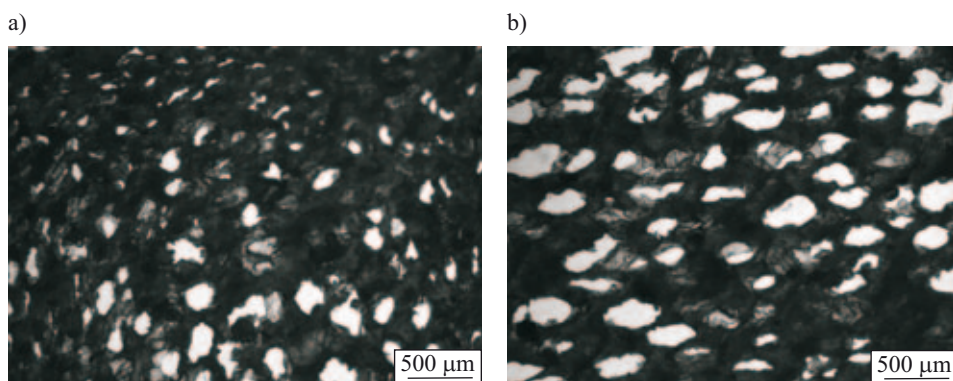
Na granicy styku profilu ze ścianką kalibratora występuje intensywne wymiana ciepła, co prowadzi do szybkiego schłodzenia polimeru poniżej temperatury zeszklenia. Hamuje to wzrost porów i powoduje wytworzenie powłoki uniemożliwiającej dyfuzję gazu z wnętrza próbki na zewnątrz. Natomiast w części centralnej, gdzie temperatura tworzywa jest najwyższa, do czasu gdy zmniejszy się ona do wartości $<T_g$, możliwy jest proces wzrostu komórek i w tej części profilu są one największe (100–300 μm).

Efekt dynamiki chłodzenia zaznacza się też w procesie wytłaczania z zastosowaniem kalibratora profili o różnym przekroju. Gdy powierzchnia przekroju wynosi 50 mm^2 powstają pory o stosunkowo równomiernej wiel-



Rys. 18. Struktura spienianych kompozytów z mączką drzewną polipropylenu PP1 (a) oraz PP2 (b)

Fig. 18. Structure of PP1 (a) and PP2 (b) foam composites filled with wood flour



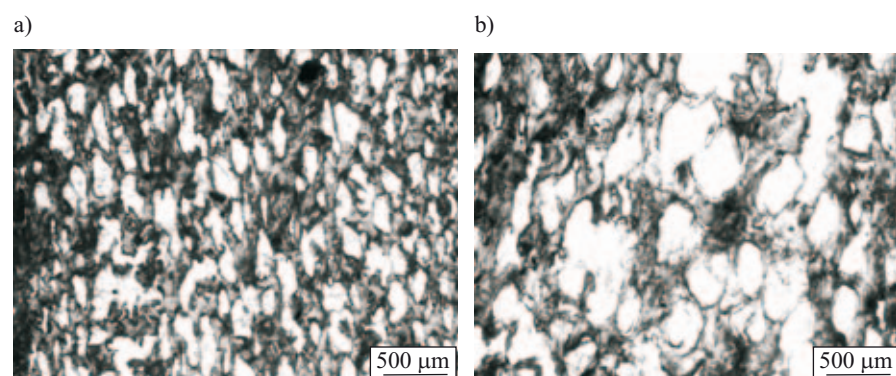
Rys. 19. Struktura kompozytu PP1 z mączką drzewną: a) część zewnętrzna, b) środek próbki

Fig. 19. Structure of PP1 wood flour foam composite at: (a) the surface and (b) the core

kości (rys. 20a) (gęstość materiału wynosi $0,521 \text{ g/cm}^3$), natomiast zwiększenie powierzchni przekroju kalibratora do 75 mm^2 wiąże się z powstawaniem znacznie większych komórek (rys. 20b) w materiale o gęstości $0,536 \text{ g/cm}^3$. Wynika to z powolniejszej wymiany ciepła w wypadku profilu o większym przekroju i z tego względu dłużej trwającego etapu wzrostu porów.

Wielkość komórek w spienionym polipropylenie w istotnym stopniu zależy od zawartości poroforu. Gdy jego ilość wynosi 1 % tworzą się duże komórki ze względu

Również parametry przetwórcze wytlaczania spieniającego wywierają znaczny wpływ na charakter wytwarzanej struktury porowatej. Już w badaniach dotyczących polietylenu wykazaliśmy korzystny wpływ wysokiego ciśnienia stopionej masy ze względu na możliwość rozpuszczenia wówczas większej ilości gazu i, w konsekwencji, uzyskania lepszego efektu spieniania (rys. 22). Dobierając jednak warunki optymalne należy uwzględnić fakt, że zbyt wysokie ciśnienie może prowadzić do powstawania w ściankach rosnących komórek



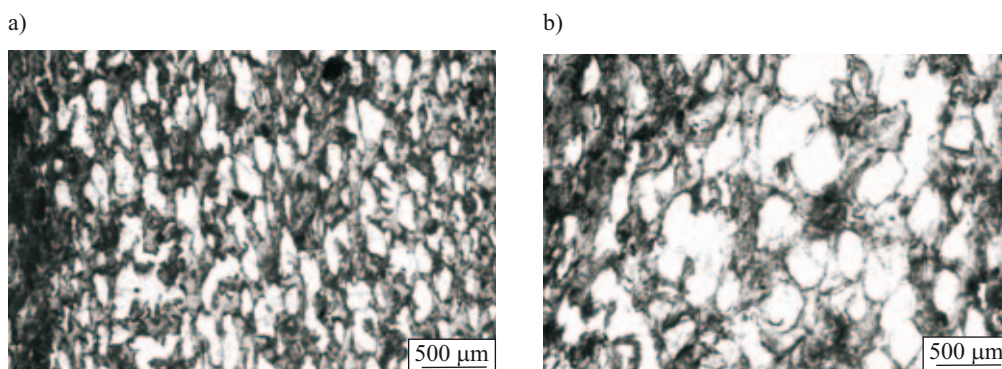
Rys. 20. Struktura kompozytu PP1 z mączką drzewną w warunkach chłodzenia materiału w kalibratorze o wymiarach $5 \times 10 \text{ mm}$ (a) lub $5 \times 15 \text{ mm}$ (b)

Fig. 20. Structure of PP1 wood flour composite foam cooled in calibrators of dimensions: (a) $5 \times 10 \text{ mm}$ and (b) $5 \times 15 \text{ mm}$

na niewielką ilość zarodków nukleacji (rys. 21). Dwukrotne zwiększenie zawartości poroforu powoduje generowanie znacznie większej ilości zarodków porów, które zwiększają się kosztem gazu rozpuszczonego w polimerze aż do wyczerpania jego ilości. Wobec większej ilości miejsc nukleacji ostateczna wielkość porów jest zatem wyraźnie mniejsza.

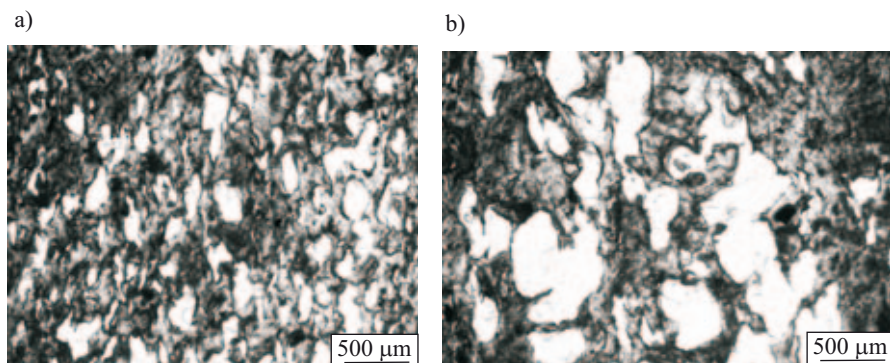
naprężeń przekraczających ich wytrzymałość. Wówczas pęknięcie ścianek prowadzi do łączenia wielu porów i powstawania wewnątrz profilu dużych pustych przestrzeni, powodujących zapadanie się powierzchni (rys. 22b).

Właściwości wytrzymałościowe spienianych materiałów zależą od ich charakterystyki morfologicznej. Rysunek 23 ilustruje wpływ gęstości na wytrzymałość na zgi-



Rys. 21. Zależność struktury kompozytu PP1 z mączką drzewną od ilości poroforu: a) 1 %, b) 2 %

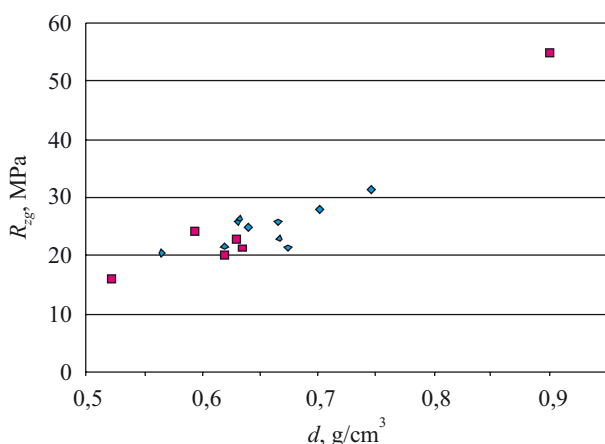
Fig. 21. Influence of amount of chemical agent on the structure of PP1 wood flour composite foam: a) 1 % and b) 2 %



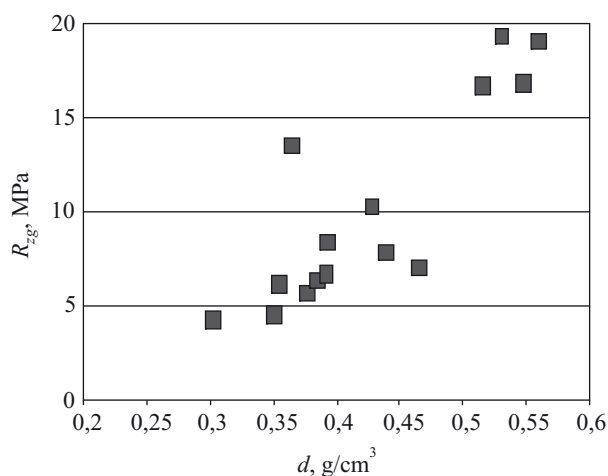
Rys. 22. Wpływ ciśnienia wytłaczania na strukturę kompozytu PP1 z mączką drzewną; ciśnienie: $37,7 \cdot 10^5$ Pa (a) lub $83,3 \cdot 10^5$ Pa (b)

Fig. 22. Influence of pressure on the structure of PP1 wood flour composite foam at the melt pressures: a) 37.7×10^5 Pa and b) 83.3×10^5 Pa

nianie kompozytów polipropylenu PP1. Obserwuje się przy tym spadek wytrzymałości wraz ze zmniejszaniem



Rys. 23. Zależność wytrzymałości na zginanie (R_{zg}) porowatych kompozytów PP1 z mączką drzewną od gęstości (d): \blacklozenge — materiał pierwotny, \blacksquare — zawrócony materiał odpadowy
Fig. 23. Dependence of bending strength (R_{zg}) of the cellular PP1 wood flour composites on density (d): \blacklozenge — virgin material, \blacksquare — recycled polymer



Rys. 24. Zależność wytrzymałości na zginanie (R_{zg}) porowatych kompozytów PP2 z mączką drzewną od gęstości (d)
Fig. 24. Dependence of bending strength (R_{zg}) of the cellular PP2 wood flour composites on density (d)

gęstości, co wiąże się z wielkością i ilością porów. Charakter tej zależności nie zależy przy tym od typu użytego polipropylenu, o czym świadczy rys. 24 dotyczący kompozytu z PP2; w tym drugim jednak wypadku wartości bezwzględne są mniejsze a wynika to z charakterystyki obu polimerów podanej w tabeli 1. Polipropylen Daploy WB130HMS (PP1) wykazuje większą wytrzymałość na zginanie niż HP500J (PP2), podobnie jak kompozyt PP1 z mączką drzewną w porównaniu z jego odpowiednikiem na podstawie PP2.

T a b e l a 1. Wybrane właściwości obydwu badanych typów PP oraz ich kompozytów drzewnych litych i spienianych

T a b l e 1. Selected properties of both types (bulk and cellular) of the studied PP and their wood composites

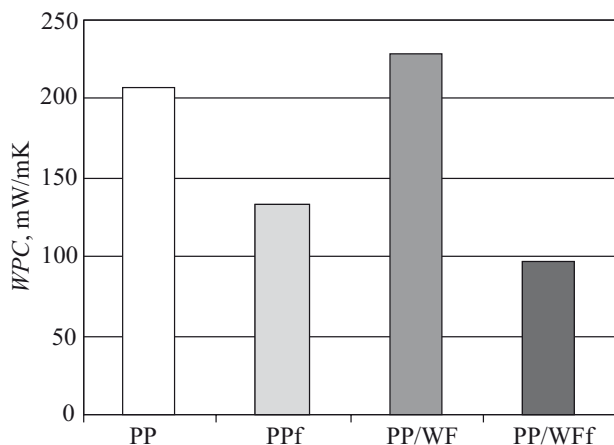
Materiał	Gęstość g/cm^3	Wytrzymałość na zginanie, MPa	HDT*) $^{\circ}C$
PP1	0,905	56,1	136,8
PP2	0,890	45,8	135,6
Kompozyt PP1 lity	1,011	70,1	149,3
Kompozyt PP2 lity	0,940	47,6	147,8
Kompozyt PP1 spieniany	0,585	25,4	132,1
Kompozyt PP2 spieniany	0,529	19,4	131,5

*) HDT — Heat Distortion Temperature — temperatura ugięcia cieplnego pod obciążeniem.

Porównując właściwości poszczególnych materiałów warto podkreślić, że wprawdzie obserwuje się pogorszenie wytrzymałości na zginanie porowatych kompozytów PP z mączką drzewną w stosunku do kompozytu litego, ale zmiany te w odniesieniu do polimeru osnowy są wyraźnie mniejsze. Porównywalne z wartościami HDT litego polipropylenu są odpowiednie wartości porowatych kompozytów PP, przy czym cenną cechą tych drugich stanowi przede wszystkim ich niewielka gęstość — o ok. 35 % mniejsza niż polipropylenu i o ponad 40 % mniejsza od gęstości kompozytów z mączką drzewną, co znacznie przybliża te porowate materiały do „sztucznego drewna”.

Porowata struktura materiałów wiąże się z wartością ich współczynnika przewodzenia ciepła (WPC). Na rys. 25 przedstawiono wartości WPC badanych tworzyw

polimerowych. Spienianie powoduje zmniejszenie WPC samego polipropylenu PP1 o blisko 40 % (PPf), a jego kompozytu z mączką drzewną o 60 % (PP/WFf).



Rys. 25. Współczynniki przewodzenia ciepła (WPC) materiałów litych i spienianych: polipropylenu PP1 oraz kompozytu PP1 z mączką drzewną; PP — polipropyleń lity, PPf — polipropyleń spieniony, PP/WF kompozyt lity, PP/WFf — kompozyt spieniony

Fig. 25. Thermal conductivity coefficient (WPC) of bulk and cellular materials: polypropylene (PP1) and its wood flour composite; PP — bulk polypropylene, PPf — polypropylene foam, PP/WF — bulk composite, PP/WFf — cellular composite

Przedstawione właściwości wskazują więc kierunek zastosowań omówionych porowatych materiałów wytwarzanych z polimerów pierwotnych lub z odpadów polimerowych, jako użytecznych przede wszystkim w transporcie i budownictwie ze względu na ich małą gęstość oraz dobre właściwości termoizolacyjne.

WNIOSKI

— Technologia wytłaczania spieniającego może być wykorzystywana do wytwarzania materiałów porowatych z polietylenu i polipropylenu a także ich kompozytów z mączką drzewną oraz odpadów powstających w wyniku wielokrotnego wytłaczania.

— Stosowanie chemicznych środków spieniających umożliwia wytwarzanie tą metodą materiałów o strukturze porowatej z komórkami o wielkości wynoszącej 100–200 μm .

— Wykazano, że o jakości struktury komórkowej oraz właściwościach materiałów porowatych decydują następujące parametry występujące w procesie ich otrzymywania:

- lepkość i wytrzymałość mechaniczna stopionego materiału,
- ilość użytego poroforu,
- ciśnienie w głowicy formującej,
- szybkość chłodzenia spienionej kształtki.

— Pod względem właściwości wytrzymałościowych materiały porowate (polimer stanowiący osnowę i kompozyt) ustępują odpowiednim materiałom litym.

— Temperatura stosowania kompozytów porowatych jest porównywalna z temperaturą stosowania polimeru osnowy.

— Spieniony kompozyt polipropylenu z mączką drzewną charakteryzuje się znacznie lepszymi właściwościami termoizolacyjnymi niż polimer osnowy.

Praca wykonana w ramach PBZ-MNiSW-5/3/2006.

Autorzy dziękują dr. Markowi Rudowskiemu za opracowanie statystyki zdjęć mikroskopowych.

LITERATURA

- [1] „How to increase the mechanical recycling of post-consumer plastics”, Strategy paper of EUPR, February 2010. [2] Kozłowski M.: „Recykling tworzyw sztucznych w Europie”, Oficyna Wyd. Pol. Wrocław, Wrocław 2006. [3] Błędzki A. K.: „Recykling materiałów polimerowych”, WNT, Warszawa 1997. [4] Kozłowski M.: „Podstawy recyklingu tworzyw sztucznych”, Oficyna Wyd. Pol. Wrocław, Wrocław 1998. [5] La Mantia F.: „Handbook of plastics recycling”, Rapra, Shrewsbury 2002. [6] Balta Calleja F. J., Roslaniec Z.: „Block Copolymers”, Marcel Dekker, New York 2000. [7] Darie R., Vasile C., Kozłowski M.: *Polimery* 2006, **51**, 656. [8] Boczkowska A., Kapuściński J., Puciłowski K., Wojciechowski S.: „Kompozyty”, Oficyna Wyd. Pol. Warsz., Warszawa 2000. [9] Friedrich K., Fakirov S., Zhang Z.: „Polymer Composites. From Nano- to Macro-scale”, Springer, New York 2005. [10] Shonaike G. O., Advani S. G.: „Advanced Polymeric Materials”, CRC Press, Boca Raton 2003. [11] Xanthos M.: „Functional Fillers for Plastics”, 2nd ed., Wiley, Weinheim 2010. [12] Utracki L. A.: „Clay-Containing Polymer Nanocomposites”, Rapra, Shrewsbury 2004. [13] Lee S.-T.: „Foam extrusion. Principles and Practice”, CRC Press, Boca Raton 2000. [14] Simha R., Xie H.: *Polymer Bull.* 1998, **40**, 329. [15] Park C. B., Suh N. P.: *Polym. Eng. Sci.* 1996, **36**, 34. [16] Park C. B., Baldwin D. F., Suh N. P.: *Polym. Eng. Sci.* 1995, **35**, 432. [17] Park C. B., Behraves A. H., Venter R. D.: *Cellular Polym.* 1998, **17**, 309. [18] Bieliński M.: „Techniki porowania tworzyw termoplastycznych”, Wyd. Uczeln. ATR, Bydgoszcz 2004. [19] Błędzki A. K., Faruk O., Kirschling H., Kühn J., Jaskiewicz A.: *Polimery* 2006, **51**, 697; 2007, **52**, 3. [20] Pop-Iliev R.: „Processing integral-skin polyolefin foams in single-charge rotational foam molding”, PhD Dissert., University of Toronto, 2003. [21] Collias D. I., Baird D. G., Borggreve R. J. M.: *Polymer* 1994, **35**, 3978. [22] Seeler K. A., Kumar V.: *J. Reinf. Plast. Comp.* 1993, **12**, 359. [23] Leung S. N., Wong A., Guo Q., Park C. B., Zong J. H.: *Chem. Eng. Sci.* 2009, **64**, 4899. [24] Li Y. G., Park C. B., Li H. B., Wang J.: *Fluid Phase Equil.* 2008, **270**, 15. [25] Li G., Wang J., Park C. B., Simha R.: *J. Polym. Sci., B. Polym. Phys.* 2007, **45**, 2497. [26] Leung S. N.,

- Park C. B., Xu D., Li H., Fenton R. G.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, **45**, 7823. [27] Matuana L. M., Park C. B., Balatinecz J. J.: *Polym. Eng. Sci.* 1998, **38**, 1862. [28] Ito H., Kumari R., Takatani M., Okamoto T., Hattori H., Fujiyoshi I.: *Polym. Eng. Sci.* 2008, **48**, 168. [29] Liber-Kneć A., Kuciel S., Dziadur W.: *Polimery* 2006, **51**, 571. [30] Migneault S., Koubaa A., Erchiqui F., Chaala A., Englund K., Krause C., Wolcott M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **110**, 1085.
- [31] Basiji F., Safdari V., Nourbakhsh A., Pilla S.: *Turk. J. Agric. For.* 2010, **34**, 1. [32] Caraschi J. C., Leao A. L.: *J. Mater. Res.* 2002, **5**, 405. [33] Mohanty A. K., Misra M., Drzal L.T.: *J. Polym. Environ.* 2002, **10**, 19. [34] Schirp A., Stender J.: *Eur. J. Wood Prod.* 2009, DOI 10.1007/s00107-009-0372-7. [35] Bledzki A. K., Faruk O., Mamun A. A.: *Polimery* 2008, **53**, 120. [36] Kozłowski M., Szczurek T., Szczuka J., Gluszek M.: „Tworzywa sztuczne w budowie maszyn. XI Seminarium”, Kraków, 25–28 września 2006, Wyd. P. Krak., 2006, 287. [37] Matuana L. M., Li Q.: *Cell. Polym.* 2001, **20**, 115. [38] Li Q., Matuana L. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **88**, 3139. [39] Spitael P., Macosco C. W.: *Polym. Eng. Sci.* 2004, **44**, 2090. [40] Doroudiani S., Park C. B., Kortschot M. T.: *Polym. Eng. Sci.* 1998, **38**, 1205.
- [41] Rachtanpun P., Selke S. E. M., Matuana L. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **93**, 364. [42] Rachtanpun P., Selke S. E. M., Matuana L. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **88**, 2842. [43] Lee S.-T.: *Polym. Eng. Sci.* 1993, **33**, 418. [44] Khorasani M. M., Ghaffarian S. R., Babaie A., Mohammadi N.: *J. Cell. Plast.* 2010, **46**, 173. [45] Nam P. H., Maiti P., Okamoto M., Kotaka T., Nakayama T., Takada M., Ohshima M., Usuki A., Hasegawa N., Okamoto H.: *Polym. Eng. Sci.* 2002, **42**, 1907. [46] Taki K., Yanagimoto T., Funami E., Okamoto M., Ohshima M.: *Polym. Eng. Sci.* 2004, **44**, 6. [47] Antunes M., Velasco J. I., Realinho V., Solorzano E.: *Polym. Eng. Sci.* 2009, **49**, 2400. [48] Sikora R.: *Polimery* 1996, **41**, 277, 580, 694. [49] Guo G., Rizvi G. M., Park C. B., Lee Y. H.: PPS 21, Leipzig 2005, Recycling Symp., paper nr 3761. [50] Michaeli W., Pfannschmidt O., Hbib-Naini S.: *Kunststoffe* 2002, **92**, 48.
- [51] Colton J. S., Suh N. P.: *Polym. Eng. Sci.* 1987, **27**, 485. [52] Kabamba E. T., Rodrigue D.: *Polym. Eng. Sci.* 2008, **48**, 11.