

Jacek Andrzejewski

PRZETWÓRSTWO I WŁAŚCIWOŚCI JEDNOPOLIMEROWYCH KOMPOZYTÓW POLIESTROWYCH

POZNAŃ 2014

POLITECHNIKA POZNAŃSKA
INSTYTYT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW
Zakład Tworzyw Sztucznych

Jacek Andrzejewski

Przetwórstwo i właściwości jednopolimerowych kompozytów poliestrowych

Prezentowana rozprawa doktorska stanowi przewodnik po artykułach naukowych publikowanych w ramach jednotematycznego cyklu publikacji.

Promotor

Dr hab. inż. Marek Szostak

POZNAŃ, wrzesień 2014

STRESZCZENIE

Polimerowe materiały kompozytowe zalicza się do najpopularniejszej obecnie grupy tworzyw sztucznych o stale rozszerzającym się obszarze zastosowań. W ostatnich latach nastąpił dynamiczny rozwój badań z obszarów: nano-kompozytów polimerowych i materiałów specjalnych oraz technologii ich przetwarzania. Wartość użytkowa tych prac, jak i możliwość aplikacji ich wyników, nie pozwala jednak jeszcze na zastosowanie tych materiałów i technologii na skalę przemysłową, dlatego nadal prowadzone są badania dotyczące kompozytów polimerowych z napełniaczami klasycznymi i mają one w dalszym ciągu duże wsparcie zarówno ośrodków badawczych, jak i producentów. Wykorzystanie doświadczeń wynikających z badań nad nano-kompozytami polimerowymi, pomaga w głębszym zrozumieniu fizyki układów makrocząsteczkowych, występujących w wielu klasycznych kompozytach napełnionych napełniaczem proszkowym, bądź proponowanym w opisywanej pracy doktorskiej wzmocnieniem włóknistym.

Podstawowym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie metodologii sporządzania jednopolimerowych kompozytów poliestrowych oraz ocena wpływu warunków technologicznych ich przetwarzania na właściwości wykonanych z nich wyrobów. Ponadto badania miały umożliwić poznanie i opis zjawisk zachodzących podczas procesów wytwarzania i przetwórstwa kompozytów jednopolimerowych. Ich innowacyjność jako nowoczesnych tworzyw konstrukcyjnych polega na zastosowaniu orientowanych włókien polimerowych jako wzmocnienia dla osnowy wykonanej z niskotopliwego polimeru. Korzystny wpływ na właściwości mechaniczne tworzonych kompozytów, idzie w parze z dobrymi właściwościami użytkowymi i przystępną ceną materiału. Dodatkową zaletą wyrobów wykonanych z kompozytów jednopolimerowych jest również ich ułatwiony recykling i ponowne przetwórstwo.

Zgodnie z definicją kompozyty jednopolimerowę stanowią grupę materiałów w których zarówno osnowa jak i włókniste wzmocnienie zostało wykonane z tego samego gatunku termoplastycznego polimeru. Najpoważniejszym problemem utrudniającym zastosowanie kompozytów jednopolimerowych SPC (z ang. Single Polymer Composite) jest „wąskie" okno przetwórcze, wynikające z małej różnicy temperatur topienia polimerowych włókien i osnowy. Jednak stosowane dotychczas najczęściej do ich wytworzenia polimery z grupy poliolelefin, czyli polipropylen i polietylen, z powodu wspomnianego „wąskiego" okna przetwórczego, powodowały ograniczenia w ich zastosowaniu w masowych technologiach przetwórstwa tworzyw sztucznych, takich jak: wytłaczanie i wtryskiwanie.

Innowacyjnym rozwiązaniem zaproponowanym w niniejszej pracy doktorskiej, jest zastosowanie materiałów poliestrowych do wytwarzania omawianych kompozytów, co stanowi duży krok naprzód w rozszerzeniu ich możliwych zastosowań. Poli(tereftalan etylenu) – PET jest tworzywem szczególnie predysponowanym do stosowania w tego typu kompozytach, gdyż zaraz po poliolefinach i PVC, jest to jeden z najczęściej stosowanych materiałów polimerowych. PET jest polimerem włóknotwórczym, tworzącym wysoko zorientowane struktury włókniste, o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych i cieplnych.

Dokonane w rozprawie doktorskiej porównanie właściwości, dotychczas stosowanych jednopolimerowych materiałów kompozytowych, z wytworzonymi w pracy jednopolimerowymi kompozytami na bazie poliestrów termoplastycznych, będzie bardzo pomocne przy ocenie wpływu metod przetwórstwa i stosowanych parametrów technologicznych na wybrane właściwości sporządzanych kompozytów jednopolimerowych.

W wyniku przeprowadzonych prac badawczych poznano i opisano w rozprawie zjawiska zachodzące podczas procesów wytwarzania i przetwórstwa kompozytów jednopolimerowych. Zgromadzono wiele interesujących i wartościowych wyników, które mogą posłużyć w dalszych pracach nad rozwojem wydajnych technologii przetwórstwa jednopolimerowych kompozytów poliestrowych. Wykonane prace pozwoliły na opracowanie, unikalnej technologii wtryskiwania jednopolimerowych kompozytów poliestrowych. Wykazano więc, że technologia wtryskiwania może być z powodzeniem stosowana do przetwórstwa tego typu materiałów polimerowych. Rezultaty prac badawczych, oprócz efektów poznawczych, mają więc również szeroki aspekt utylitarny.

W trakcie badań zrealizowanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej, wytworzono metodą wtryskiwania kilka odmian kompozytów jednopolimerowych, zarówno poliestrowych, jak i na bazie poliolefin. Dla wszystkich wytworzonych kompozytów udało się zachować po zakończonym procesie przetwórstwa dwukomponentową strukturę włóknistą. Ponadto, w przypadku większości z nich, struktura i właściwości wykazywały cechy materiału umocnionego. Nie zawsze jednak przekładało się to na uzyskanie zdecydowanie podwyższonych właściwości mechanicznych wykonanych z nich wyprasek.

Badania pokazały również, że pomimo dokładnej kontroli parametrów procesu w trakcie procesów wytłaczania i wtryskiwania, nie udało się całkowicie wyeliminować negatywnych skutków takich zjawisk, jak: samonagrzewanie się tworzywa i skracanie włókna w układzie uplastyczniającym. Wykazano, że zjawisk tych nie można wyeliminować tylko poprzez zmianą parametrów technologicznych pracy maszyny. Rozwiązaniem tego problemu powinna być próba ograniczenia czasu oddziaływania niekorzystnych warunków procesu przetwarzania kompozytu na jego włókna wzmacniające. Wymaga to jednak poważnych ingerencji, zarówno w konstrukcję oprzyrządowania technologicznego, jak i maszyn.

Ponadto, badania kompozytów otrzymanych tradycyjną metodą spajania na gorąco potwierdziły istotny wpływ temperatury prowadzenia procesu na właściwości mechaniczne otrzymanych kompozytów. W trakcie realizowanych w ramach pracy doktorskiej badań wykazano również znaczącą rolę sposobu naprężenia włókien i ich wzajemnej orientacji, co miało istotny wpływ na uzyskiwane charakterystyki mechaniczne. Z powyższego faktu wysunąć więc można stwierdzenie iż przypadku procesów przetwórstwa jednopolimerowych kompozytów polimerowych podstawową zasadą konieczną do zapewnienia podczas prowadzenia procesów ich przetwarzania, powinno być zachowanie stałego stanu naprężenia włókien. Przy obecnie stosowanych konstrukcjach układów uplastyczniających warunek ten jest jednak bardzo trudny do spełnienia.

Zagadnienia konstrukcyjne związane z odpowiednim zaprojektowaniem oprzyrządowania technologicznego, jak i budowy specjalnych układów dozowania i uplastyczniania maszyn do przetwórstwa jednopolimerowych kompozytów polimerowych powinny być kierunkiem dalszych badań w ramach omawianej tematyki.

ABSTRACT

Polymer composites, which application area is still expanding, are the most popular group of industrial materials. In recent years, a rapid development in research areas such as: nanocomposites or special materials and their processing technologies has occurred. However, usefulness of these works and perspective of their applicability are still not satisfactory. Therefore, the research in the area of polymer composites filled with conventional fillers is conducted as before, and is supported by R&D centers as well as manufacturers. Experience gained from the study of nanomaterials helps to explore thoroughly behavior of macromolecular systems which are present in many composites filled with powder fillers or fibrous reinforcement as presented herein.

The main aim was to develop methodology of single-polymer composites' preparation and assess the impact of processing conditions on properties of produced materials. Innovation of the single-polymer composites as modern construction materials results from use of two kinds of the same polymer in one composite: the oriented polymeric fiber and polymeric matrix. A beneficial effect on the mechanical properties goes hand in hand with reduced price and lower density. Additional advantages of single-polymer composites' products are facilitated recycling and re-processing.

The most serious issue impending utilization of single-polymer composites (SPCs) is a narrow processing window occurring due to a small difference between melting temperatures of polymeric fibers and matrix. This problem was observed for the most commonly used polymers such as: polypropylene and polyethylene being a part the polyolefin group. This in turn, caused restrictions in usage of single-polymer composites in common polymer processing technologies like: extrusion or injection molding. The solution proposed in the dissertation is to use polyester based materials for SPC materials' production using injection molding technique. The implementation of this concept suppose to expand the utilization of modern composites. Poly(ethylene terephthalate) is the most commonly used polymeric material. PET resin is the most universal fiber-forming polymer which creates strong and oriented fiber structure with very good mechanical and thermal properties. A comparison of properties of composite materials, which were used so far, with investigated thermoplastic polyesters will be very helpful in assessing an influence of processing parameters on selected properties of prepared composites.

As a result of the research, detailed phenomena occurring during processing and preparation of single-polymer composites were well described. This work included a vast variety of interesting and valuable results that can be of reference in the future when working on more efficient processing technologies of single-polymer composites. The scope of the work contributed to a development of a unique technology of single-polymer polyester composites' injection molding. It was proved that injection molding can be successfully used for processing of this type of polymeric materials. The outcomes, apart from cognitive effects, have therefore a wide utilitarian aspect.

During the research, several variations of single-polymer composites, based on polyesters and polyolefins, were prepared. Two-component fibrous structure was obtained at the end of preparation process for all the composites. Moreover, for most samples the structure and properties revealed enhanced features but these did not necessarily lead to greater mechanical properties.

The study also pointed out a failure in complete elimination of negative effects of such phenomena as: plastic self-healing or fiber shortening in plasticizing unit although a careful control of processing parameters during extrusion and injection molding processes was kept. It was shown that these phenomena cannot be eliminated by changing the technological parameters. Hence, one should consider an attempt to limit a period of time at which an adverse impact of processing conditions on the composite reinforcing fibers occurs. However, this requires major changes in technological equipment and machinery design.

Furthermore, research on composites obtained using conventional hot compaction method confirmed a significant impact of processing temperature on mechanical properties of the composites. The research conducted herein also revealed a significant role of fiber tensioning method and their mutual orientation which had a visible influence on obtained mechanical characteristics. It can also be concluded that in case of single-polymer composites' processing, a basic principle, which suppose to be necessarily ensured during processing, is to keep constant stress in reinforcing fibers. Taking into account currently used design of plasticizing units, this condition is very difficult to meet.

Structural issues associated with designing appropriate tooling, special construction of delivery and plasticizing systems, dedicated for processing single-polymer composites, should be a direction for further research in this subject.

PRZEDMOWA

Badania prowadzone w ramach prezentowanej rozprawy prowadzone były w latach 2009-2014 na Politechnice Poznańskiej w Zakładzie Tworzyw Sztucznych. Część prezentowanych badań realizowanych było w ramach projektu ECOPAT „Development of cost-effective and lightweight hand pallet truck for application in material handling" finansowanego przez 7. Program Ramowy. Podjęta w trakcie trwania projektu współpraca z firmami z obszaru projektowania i realizacji technologii przetwórstwa tworzyw okazała się bardzo owocna, o czym świadczą liczne wdrożenia. Na szczególne wyróżnienie zasługuje współpraca z firmą Cim-MES Project, z którą realizowane były wspólne zadania projektowe. Wyjątkowe podziękowania należą się również koordynatorom projektu z konsorcjum D'Appolonia.

Duża część prac badawczych związana z prezentowaną rozprawą prowadzona była pod opieką profesora Tomasza Sterzyńskiego, który był moim opiekunem naukowym w trakcie moich pierwszych lat pracy na uczelni. Bez jego wsparcia i cennych uwag prezentowana praca nie powstałaby. Jest on również współautorem wielu wspólnych artykułów naukowych.

Realizacja powyższej pracy nie mogłaby się odbyć bez nawiązania nieformalnej współpracy z kilkoma firmami zajmującymi się przetwórstwem materiałów poliestrowych. Szczególnie owocna okazała się współpraca z firmą Comfil ApS, której dyrektor techniczny Tore Bak okazał się doskonałym partnerem w dyskusji, a materiały dostarczone przez niego, były przydatnym przedmiotem badań. Na wyróżnienie zasługuje również współpraca z firmą MPTS oraz Innovative Plastics Technology.

Mojemu promotorowi panu Markowi Szostakowi, należą się osobne podziękowania, za jego cierpliwość i szczere zainteresowanie w trakcie pisania pracy. Niezliczone porady i korekty w trakcie pisania artykułów i przygotowywaniu materiałów konferencyjnych, a przede wszystkim za tworzenie przyjaznych warunków pracy naukowej.

LISTA ORYGINALNYCH PRAC BADAWCZYCH BĘDĄCYCH PODSTAWĄ ROZPRAWY DOKTORSKIEGO

Opublikowane lub przyjęte do publikacji w recenzowanych czasopismach i monografiach

1. Andrzejewski J., Chmielewska D., Barczewski M: Zastosowanie kompozytów jednopolimerowych jako materiałów konstrukcyjnych. Monografia „Inżynieria wytwarzania" pod redakcją M. Dudziak, A Kołodziej; ISBN 978-83-60137-51-2; Kalisz 2012: 9-18.

2. Andrzejewski J., Szostak M., Bak T., Trzeciak M: The influence of processing conditions on the mechanical properties and structure of poly(ethylene teraphthalate) self-reinforced composites. Journal of Thermoplastic Composite Material - artykuł w trakcie procedury publikacyjnej, po pozytywnej recenzji.

3. Andrzejewski J., Dobrzyńska-Mizera M., Sterzyński T., Barczewski M: Single polymer composites as a replacement for glass fiber reinforcement. Chemicke Listy 2013, vol. 107(S1): 101-103.

4. Andrzejewski J., Szostak M., Barczewski M., Krasucki J., Sterzyński T: Fabrication of self-reinforced composites using co-extrusion technique. Journal of Applied Polymer Science 2014, vol. 131 (23):12581-12589, DOI: 10.1002/app.41180.

5. Andrzejewski J., Szostak M., Krasucki J., Barczewski M., Sterzyński T: Development and characterization of the injection moulded polymer composites made from bi-component fibers. Polymer-Plastics Technology and Engineering, DOI:10.1080/03602559.2014.93541 (artykuł w druku).

WKŁAD AUTORSKI

W przypadku wszystkich prezentowanych artykułów autor wykonał większość prac badawczych, związanych z przygotowaniem materiału i przeprowadzeniem procedury badawczej. Autor samodzielnie zaprojektował i zbudował narzędzia niezbędne do realizacji prowadzonych badań. Zaplanował i zrealizował wszystkie prace związane z fazą przygotowania materiału badawczego. Badania mechaniczne, analiza DMA i DSC, oraz obserwacje mikroskopowe zostały w przeważającej części wykonane przez autora, dotyczy to również opracowania i oceny wyników prowadzonych badań. W przypadku pracy nad tekstem artykułów, pomocy udzielili współautorzy, jednak ostateczny kształt i treść prezentowanych prac jest wynikiem analizy literatury naukowej dotyczącej omawianych zagadnień oraz dotychczas zgromadzonej przez autora wiedzy. W przypadku większości artykułów ostatecznej korekty podjął się promotor pracy pan dr hab. inż. Marek Szostak.

WYKAZ SYMBOLI I SKRÓTÓW STOSOWANYCH W TEKŚCIE

cPP	Kopolimer polipropylenu
DMA	Dynamiczna analiza termiczna
DSC	Różnicowa kalorymetria skaningowa
E	Moduł Younga
G’	Moduł rzeczywisty
HDPE	Polietylen wysokiej gęstości
LPET	Niskotopliwy kopolimer poli(tereftalanu etylenu)
PET	Poli(tereftalan etylenu)
PP	Polipropylen
R_m	Wytrzymałość doraźna
SEM	Skaningowa mikroskopia elektronowa
SPC	Kompozyty jednopolimerowe
SRP	Kompozyty samowzmocnione
srPET	Kompozyt samowzmocniony poli(tereftalnu etylenu)
srPP	Kompozyt samowzmocniony polipropylenu

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE 3

ABSTRACT 5

PRZEDMOWA 7

LISTA ORYGINALNYCH PRAC BADAWCZYCH BĘDĄCYCH PODSTAWĄ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ 8

WKŁAD AUTORSKI 8

WYKAZ SYMBOLI I SKRÓTÓW STOSOWANYCH W TEKŚCIE 9

WSTĘP 12

1. ROZDZIAŁ I 15

ZASTOSOWANIE KOMPOZYTÓW JEDNOPOLIMEROWYCH JAKO MATERIAŁÓW KONSTRUKCYJNYCH

1.1. Kompozyty polimerowe 15

1.2. Włókna wzmacniające 17

1.3. Metody otrzymywania 17

1.4. Nowoczesne koncepcje wytwarzania kompozytów 18

1.5. Kompozyty polimerowe przeznaczone do wtryskiwania 19

1.6. Wnioski 22

2. ROZDZIAŁ II 23

WPŁYW WARUNKÓW PRZETWÓRSTWA NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE ORAZ STRUKTURĘ KOMPOZYTÓW JEDNOPOLIMEROWYCH Z POLI(TEREFTALANU ETYLENU)

2.1. Materiały i przygotowanie próbek 23

2.2. Metody badań 25

2.3. Wyniki badań 27

2.4. Podsumowanie 36

3. ROZDZIAŁ III 38

KOMOZYTY JEDNOPOLIMEROWE JAKO ALTERNATYWA DLA MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH WZMACNIANYCH WŁÓKNEM SZKLANYM

3.1. Materiały i przygotowanie próbek 38

3.2. Omówienie wyników 39

3.3. Wnioski 42

4. ROZDZIAŁ IV 43

PRZYGOTOWANIE KOMPOZYTÓW JEDNOPOLIMEROWYCH METODĄ WSPÓŁWYTŁACZANIA

4.1. Przygotowanie materiału 43

4.2. Metodyka badań 47

4.3. Omówienie wyników 48

4.4. Wnioski 55

5. ROZDZIAŁ V 56

ROZWÓJ I CHARAKTERYSTYKA KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ WTRYSKIWANIA Z WŁÓKIEN DWUKOMPONENTOWYCH

5.1. Materiały 56

52. Przygotowanie próbek 60

5.3. Metodologia badań 64

5.4. Omówienie wyników 65

5.5. Wnioski 75

6. WNIOSKI KOŃCOWE 86

7. BIBLIOGRAFIA 77

WSTĘP

Prezentowane wyniki badań w postaci przeglądu publikacji naukowych, stanowią zbiór rozwiązań zaproponowanych w celu wykazania możliwości zastosowania technologii wtryskiwania do kształtowania kompozytów jednopolimerowych. Dodatkowymi celami badawczymi pracy były: poznanie i opis zjawisk zachodzących podczas procesu wtryskiwania kompozytów jednopolimerowych oraz ocena wpływu podstawowych parametrów przetwórczych, takich jak: temperatura, czas, ciśnienie na właściwości i strukturę kompozytów otrzymanych metodami wtryskiwania oraz spajania na gorąco. Ponieważ prezentowane badania miały charakter koncepcyjno-wdrożeniowy, stąd wyniki i wnioski zawarte w pracy mogą mieć wartościowy charakter również ze względu na możliwości aplikacyjne prezentowanych rozwiązań.

Zastosowanie technologii wtryskiwania jako podstawowej techniki w przetwórstwie kompozytów włóknistych wymaga odpowiedniego przygotowania materiału wejściowego. W przypadku powszechnie stosowanych materiałów wzmacniających, takich jak włókna szklane, proces ten polega na zdyspergowaniu w osnowie polimerowej odpowiedniej ilości włókien. Ponieważ wpływ temperatury i ciśnienia na właściwości mechaniczne włókien szklanych można uznać za pomijalny stąd prowadzenie procesu mieszania na gorąco w ślimakowych układach uplastyczniających nie powoduje drastycznej utraty właściwości mechanicznych wprowadzanego materiału wzmocnienia. Niestety w przypadku, gdy granica stabilności termicznej stosowanych włókien wzmacniających jest zbliżona do temperatury prowadzenia procesu kształtowania, wtedy klasyczne podejście do technologii przetwórstwa i stosowanych materiałów musi ulec zmianie.

Proponowane w pracy rozwiązania mają na celu ograniczenie negatywnego wpływu parametrów prowadzenia procesu wtryskiwania na właściwości stosowanych włókien wzmacniających. Pierwszym możliwym rozwiązaniem tego problemu jest modyfikacja procesu przygotowania granulatu. W tym celu skonstruowano prototypową linię przeznaczoną do wytwarzania granulatu kompozytu jednopolimerowego metodą współwytłaczania. Proces wytwarzania granulatu odbywał się przy użyciu głowicy kątowej. Dzięki temu w trakcie procesu wytłaczania włókna wzmacniające pozostawały w stanie naprężenia. Zaproponowaną metodę opisaną w jednym z rozdziałów pracy, można nazwać rozwiązaniem procesowym.

Drugim zaproponowanym sposobem, również opisanym w pracy, jest zastosowanie jako składników kompozytu materiałów o szerokim zakresie różnic w temperaturze topnienia. W tym celu w większości prezentowanych prac zastosowane zostały niskotopliwe odmiany kopolimerów jako osnowy kompozytowe. Rozwiązanie to nie było dotychczas powszechnie stosowane z powodu braku dostępności tak szerokiej gamy materiałów kopolimerowych. Zastosowane w prezentowanych badaniach odmiany kopolimeru polipropylenu i poli(tereftalanu etylenu), zapewniają uzyskanie szerokiego zakresu możliwej temperatury przetwórstwa.

Część opisanych w pracy badań odnosi się natomiast do próby porównania warunków prowadzenia procesu wytwarzania kompozytów jednopolimerowych metodą wtryskiwana oraz spajania na gorąco. Prace te miały na celu lepsze poznanie wpływu poszczególnych zmiennych czynników na właściwości otrzymanych kompozytów. Do obszaru badań porównawczych zaliczyć też można próby symulacji warunków procesu przetwarzania za pomocą analizy termicznej. Pozwoliło to na przybliżoną ocenę wpływu warunków termicznych, na właściwości cieplne przygotowywanych kompozytów jednopolimerowych.

Koncepcja kompozytów jednopolimerowych została zaprezentowana po raz pierwszy przez autorów Porter, Capiati [1], co miało miejsce przed kilkoma dekadami. Omawiane badania związane były z zastosowaniem systemu polietylen/polietylen, wiele późniejszych badań odnosi się do proponowanego układu PE/PE [1-10]. Wiele lat badań nad oryginalnie stosowaną technologią spajania na gorąco [3-4, 7, 10-18] pozwoliły rozwinąć inne techniki spajania materiału, takie jak zaprasowywanie folii [20-24] albo metoda współwytłaczania [25-30].

Materiały przygotowywane omawianymi technologiami zwykle nazywane są kompozytami samowzmocnionymi, homokompozytami, monokompozytami lub kompozytami jednopolimerowymi. Ich główną przewagą w stosunku do tradycyjnych kompozytów wzmocnionych włóknem szklanym jest możliwość pełnego recyklingu [31-34]. Technologia recyklingu kompozytów termoplastycznych wzmacnianych włóknem szklanym [35, 36] ma wiele ograniczeń, z powodu wysokiej zawartości włókien i licznych dodatków odzyskany materiał nie znajduje wielu zastosowań. Problem ten rozwiązuje zastosowanie kompozytów jednopolimerowych, ponieważ w trakcie procesu odzysku cała objętość materiału może zostać uplastyczniona celem uzyskania jednorodnej mieszaniny polimerowej.

Obecne regulacje prawne, odnoszące się do zarządzania odpadami z tworzyw sztucznych, uznają jako priorytet pełne wykorzystanie odpadów polimerowych. Pod tym względem kompozyty jednopolimerowe stanowią konkurencyjny materiał. Szczególnie w porównaniu z szeroko już stosowanymi kompozytami na bazie napełniaczy naturalnych oraz z nanokompozytami. Użycie włókien naturalnych jako wzmocnienia nie stanowi dobrego rozwiązania w obszarze zarządzania odpadami, ponieważ wysoka zawartość napełniacza oraz jego niska odporność termiczna w znaczącym stopniu ogranicza recyckling tego typu materiałów. Natomiast w przypadku nanokompozytów, pomimo dynamicznego rozwoju badań nad tymi materiałami, nie udało się dotychczas zwiększyć znaczenia przemysłowego tego typu napełniaczy.

Z przemysłowego punktu widzenia, najczęściej stosowanymi kompozytami jednopolimerowymi, są materiały na bazie polipropylenu, często nazywane skrótowo kompozytami „All-PP". Pierwszym komercyjnie dostępnym materiałem samowzmocnionym na bazie PP był kompozyt CURV® [37], materiał ten kształtowany jest poprzez selektywne topienie zewnętrznych warstw polipropylenowych włókien [26, 38], stopiony polimer

stanowi osnowę dla pozostałych fragmentów niestopionego rdzenia włókien. Omawiana zasada stanowi podstawę tradycyjnego procesu spajania na gorąco. Obecnie większą popularność zyskują jednak odmiany technologii współwytłaczania, gdzie stosowane są orientowane taśmy polipropylenowe. Rdzeń takiej taśmy pokrywany jest cienką warstwą niskotopliwego kopolimeru, tak przygotowane taśmy są następnie podgrzewane i prasowane celem uzyskania gotowej płyty kompozytowej. Stosowanie tej technologii pozwoliło rozszerzyć tak zwane "okno przetwórcze", co znacząco ułatwia prowadzenie procesu kształtowania. Komercyjnie dostępne kompozyty tego typu to PURE® i Armordon®, które stanowią obecnie alternatywę dla wcześniejszych technologii.

Sukces komercyjny związany z zastosowaniem jednopolimerowych kompozytów polipropylenowych spowodował rozszerzenie zainteresowania tą technologią na inne polimery termoplastyczne [39]. Dotychczas prowadzone badania w tym temacie obejmowały materiały z grupy poliamidów [14, 40-41], polimerów ciekło-krystalicznych [18] oraz różnych odmian termoplastycznych poliestrów [42-44]. Materiały z ostatniej grupy stanowią główny przedmiot badań prezentowanych prac.

Głównym celem prowadzonych badań jest przygotowanie wytycznych do produkcji kompozytów jednopolimerowych otrzymywanych metodą wtryskiwania [45] oraz ocena wpływu warunków prowadzenia procesu na właściwości otrzymanych materiałów jednopolimerowych [38, 46]. Najważniejszy problem ograniczający stosowanie materiałów SRP (z ang. *self-reinforced polymers* = materiały samowzmocnione), jest wąskie „okno przetwórcze", spowodowane małą różnicą temperatury topnienia polimerowej osnowy i wzmocnienia [17]. W produkcji kompozytów SRP najpowszechniej stosowane materiały to polipropylen [26, 47-48] oraz polietylen [22, 50, 51]. W przypadku polipropylenu problem „wąskiego okna przetwórczego" został wyeliminowany poprzez zastosowanie niskotopliwych kopolimerów tego polimeru [24, 51]. Zwiększenie różnicy temperatury topienia włókien i osnowy, pozwoliło na przetwórstwo przy mniej precyzyjnej kontroli temperatury procesu. Stworzyło to jednocześnie możliwość zastosowania podobnego układu w przypadku technologii wtryskiwania, co jest głównym celem prowadzonych przeze mnie prac.

Klasyczna technologia prasowania stosowana dotychczas jako główna metoda przetwórstwa powinna zostać zastąpiona przez bardziej elastyczne i szybkobieżne metody wytwarzania elementów z materiałów polimerowych. Metody prasowania ograniczają kształt produktu, wydłużają czas przetwórstwa, wymagają również zastosowania maszyn i narzędzi specjalnej konstrukcji. Większość z tych ograniczeń mogłaby być wyeliminowana poprzez stosowanie dwuetapowego procesu wytłaczania/wtryskiwania. Zagadnienia obejmujące opis właściwości stosowanych materiałów oraz ich parametrów przetwórstwa są zasadniczym tematem prezentowanej pracy.

1. ROZDZIAŁ I

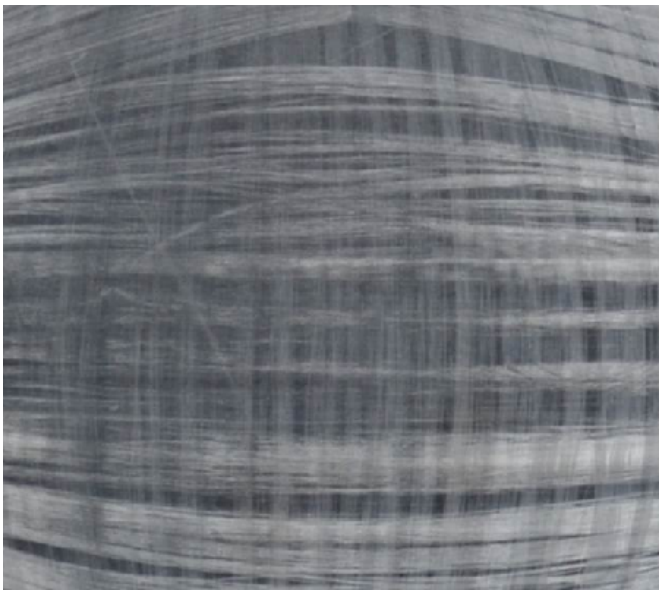
ZASTOSOWANIE KOMPOZYTÓW JEDNOPOLIMEROWYCH JAKO MATERIAŁÓW KONSTRUKCYJNYCH

Poniższy przegląd omawia najnowsze osiągnięcia z dziedziny przetwórstwa kompozytów jednopolimerowych metodami wytłaczania i wtryskiwania. Jako praca przeglądowa stanowi wstęp do prezentowanych w pozostałych artykułach autora rozwiązań technologicznych, popartych szeregiem badań mechanicznych i strukturalnych. Opisywane w pracy powszechnie stosowane technologie przetwórstwa kompozytów jednopolimerowych stanowią punkt odniesienia dla nowoczesnych koncepcji mających na celu rozszerzenie stosowanych technologii kształtowania materiałów samowzmocnionych o wtryskiwanie.

1.1. KOMPOZYTY POLIMEROWE

Trwająca już wiele lat ekspansja materiałów polimerowych ma swoje miejsce w wielu gałęziach przemysłu, od budownictwa po przemysł motoryzacyjny. Zmiany te mają głównie związek z wypieraniem przez tworzywa sztuczne dotychczas stosowanych materiałów, takich jak metal, drewno, ceramika. Przewaga polimerów w stosunku do konwencjonalnych materiałów przejawia się głównie poprzez łatwość przetwarzania, wydajność, ograniczone koszty, itd. Jednakże aby spełnić najwyższe wymagania w zakresie wytrzymałości i sztywności, materiały polimerowe wymagają zastosowania dodatkowego wzmocnienia. Jako konwencjonalne napełniacze wzmacniające służyły dotychczas głównie włókna szklane i węglowe. Zastosowanie tego typu wypełnienia zapewnia doskonałe efekty w postaci polepszenia właściwości mechanicznych, stabilności wymiarowej i termicznej [52].

Przy wszystkich zaletach stosowania klasycznych napełniaczy włóknistych, nie można pominąć zasadniczej wady wynikającej z utrudnionego recyklingu tego typu kompozytów. Najbardziej pożądana forma recyklingu, czyli odzysk materiałowy, jest bardzo kosztowny w przypadku zastosowania włókna szklanego jako napełniacza. Alternatywny recykling energetyczny, bądź też spalanie, jest w przypadku materiałów wzmocnionych, czasem jedynym sensownym rozwiązaniem. Wymagania stawiane tworzywom sztucznym zwłaszcza z zakresu odzysku i recyklingu mogą spowodować spopularyzowanie materiałów dotychczas rzadko stosowanych, ze względu na swoją dostępność, a przede wszystkim cenę. Do tego grona zaliczyć można polimery biodegradowalne, kompozyty WPC (*Wood Polymer Composite*) oraz SPC (*Single Polymer Composites*).



Rys. 1.1. Struktura włóknista kompozytu SPC, widoczne na fotografii włókna zostały spojone z osnową w procesie spajania na gorąco

Kompozyty jednopolimerowe (rys. 1.1) łatwo poddają się recyklingowi, z czego wynikają liczne ekonomiczne i środowiskowe korzyści związane z ich stosowaniem. Materiały tego typu można uważać za nową kategorię kompozytów. Przytoczona nazwa kompozyty jednopolimerowe, używana jest zamiennie z monokompozytami, homokompozytami, kompozytami samowzmocnionymi albo ze skrótem SPC (od ang. „*single polymer composite*"). Sama idea otrzymywania materiałów jednopolimerowych powstała w latach 70-tych XX wieku [1]. Pierwsze publikacje na ten temat odnosiły się do zastosowanego polietylenu dużej gęstości. Przykład ten najlepiej ilustruje zasadę powstawania kompozytów tego typu. Materiał bazowy stanowi polietylen wysokiej stanowiący osnowę dla włókien wzmocnienia. W tym przypadku włókna wykonano z tego samego polietylenu poddanego procesowi intensywnego rozciągania, co spowodowało rozciągnięcie i ukierunkowanie struktury łańcuchów polimerowych. Proces ten spowodował znaczącą poprawę właściwości mechanicznych polietylenu oraz przesunięcie temperatury topienia włókna o kilka stopni Celsjusza. Różnica w temperaturze topnienia włókien i osnowy, czyli tzw. „okno przetwórcze" stanowi klucz do idei powstawania tego typu materiałów [1].

Rozwój technik produkcyjnych wykorzystujących kompozyty jednopolimerowe może się okazać bardzo istotny, szczególnie jeśli mówimy o zaplanowanym cyklu życia i wtórnym wykorzystaniu materiałów polimerowych. Rynek tworzyw przyjaznych środowisku jest jednym z najbardziej dynamicznych i perspektywicznych, w kontekście całej branży. Dlatego prace nad wykorzystaniem idei kompozytów SPC dla nowych aplikacji stanowią aktualnie jedno z wyzwań dla naukowców i technologów.

1.2. WŁÓKNA WZMACNIAJĄCE

Wysokowytrzymałe włókna polimerowe stanowią najistotniejszy składnik kompozytu jednopolimerowego. Końcowe właściwości kompozytu SPC zależą w głównej mierze od sztywności i wytrzymałości włókien zastosowanych jako materiał zbrojeniowy [53]. Szereg cech powoduje, że włókna polimerowe uzyskują przewagę nad klasycznie stosowanymi włóknami szklanymi i węglowymi. Są to: mała gęstość, łatwe przetwórstwo, niska cena, możliwość recyklingu oraz wysoka kompatybilność w stosunku do osnowy polimerowej, uzyskiwana bez dodatkowych zabiegów. Podwyższone właściwości mechaniczne dla większości włókien uzyskiwane są w trakcie procesu przędzenia i rozciągania, kiedy struktura makrocząsteczkowa włókien ulega ukierunkowaniu, poprzez orientację łańcuchów polimerowych. Podstawowym zagadnieniem technologicznym w przypadku wytwarzania kompozytów jednopolimerowych jest zachowanie wysokowytrzymałej struktury włókna polimerowego. Wysoka temperatura stosowana w tradycyjnych procesach przetwórczych powoduje szybką relaksację naprężeń utrzymujących strukturę włókien, powodując jej zanik i pogorszenie właściwości mechanicznych. Konieczne staje się wówczas zastosowanie specjalnych technik przetwórstwa, niekorzystnych z ekonomicznego punktu widzenia.

1.3. METODY OTRZYMYWANIA

Dotychczas stosowane metody otrzymywania kompozytów SPC, nie mogą konkurować z popularnymi technologiami wytłaczania i wtrysku. Okazują się być energo- i czasochłonnymi procesami. Ich rozwój jest jednak dowodem na rosnące możliwości wdrożeń w różnych dziedzinach produkcji.

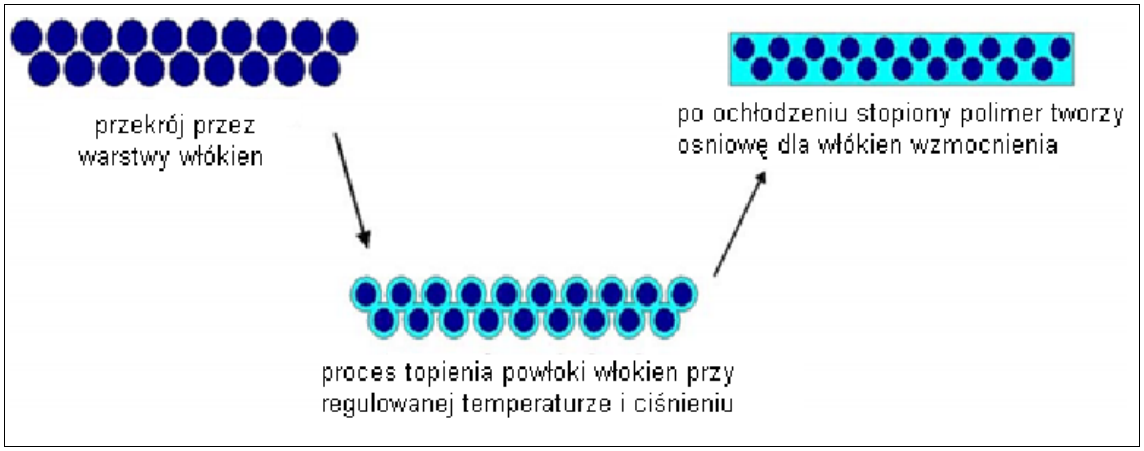
Pierwsza ze stosowanych metod to tradycyjna impregnacja. Metoda powszechnie stosowana w przypadku wytwarzania termoplastycznych kompozytów wzmacnianych długim włóknem szklanym. Jednakże wysoka lepkość stosowanych materiałów osnowy stanowi poważny problem przy przetwórstwie. Proces ten okazuje się być bardzo powolny, kosztowny i finalnie nieopłacalny. Dodatkowo w trakcie powolnego zwilżania włókien, może dojść do niekorzystnego ich przegrzania i stopienia, co powodowałoby utratę właściwości wyrobu.

Przebieg procesu „*hot compaction*”, kolejnej z metod otrzymywania kompozytów SPC, przedstawiono na rys. 1.2. Metoda polega na wytwarzaniu płyt i arkuszy poprzez prasowanie włókien polimerowych. Materiał osnowy stanowi polimer zewnętrznej stopionej warstwy włókna, nieprzetopiony rdzeń włókna stanowić będzie wzmocnienie. Głównym problemem w trakcie procesu okazuje się bardzo wąskie „okno przetwórcze”, ograniczone minimalną temperaturą prasowania oraz temperaturą topienia włókien. Dla większości tworzyw zakres wspomnianego okna wynosi około 5°C, co znacząco utrudnia prowadzenie skutecznego przetwórstwa. Zbyt wysoka temperatura procesu powodować będzie relaksację włókien i spadek poziomu ich orientacji, z kolei temperatura zbyt niska nie zapewnia odpowiedniego poziomu przetopienia włókien. Rozwiązaniem poprawiającym wyniki okazuje się

zastosowanie materiałów o różnym stopniu orientacji, gdzie włókna słabiej ukierunkowane topią się w niższej temperaturze.

Metoda „*film- stacking*" jest modyfikacją poprzednich procesów [40]. W tym przypadku jako materiał osnowy zostaje wykorzystany polimer wytopiony z foli, umieszczonej pomiędzy kolejnymi warstwami wzmocnienia. Pozwala to na swobodny wybór materiałów osnowy i wzmocnienia, poszerza zakres temperatury przetwórstwa, przez co obniża całkowite koszty procesu.

Wspomniane wyżej technologie pozwalają na uzyskanie tymi metodami płaskich wyrobów o nieskomplikowanym kształcie. Technologią dedykowaną dla półwyrobów z kompozytów jednopolimerowych jest formowanie metodą próżniową, gdzie uzyskuje on kształt ostateczny.



Rys. 1.2. Schemat otrzymywania kompozytów metoda „*hot compaction*"

1.4. NOWOCZESNA KONCEPCJA WYTWARZANIA KOMPOZYTÓW

Współczesne metody przetwarzania materiałów polimerowych ukierunkowane są na wielkoseryjną produkcję. Tendencje te dotyczą również materiałów konstrukcyjnych, w tym kompozytów polimerowych. Produkcja tych materiałów w coraz większym stopniu zdominowana jest przez szybkie technologie wytłaczania oraz wtrysku. Metody otrzymywania kompozytów wzmocnionych włóknami szklanymi i węglowymi zostały już dopracowane i są stosowane na szeroką skalę w wielu gałęziach przemysłu.

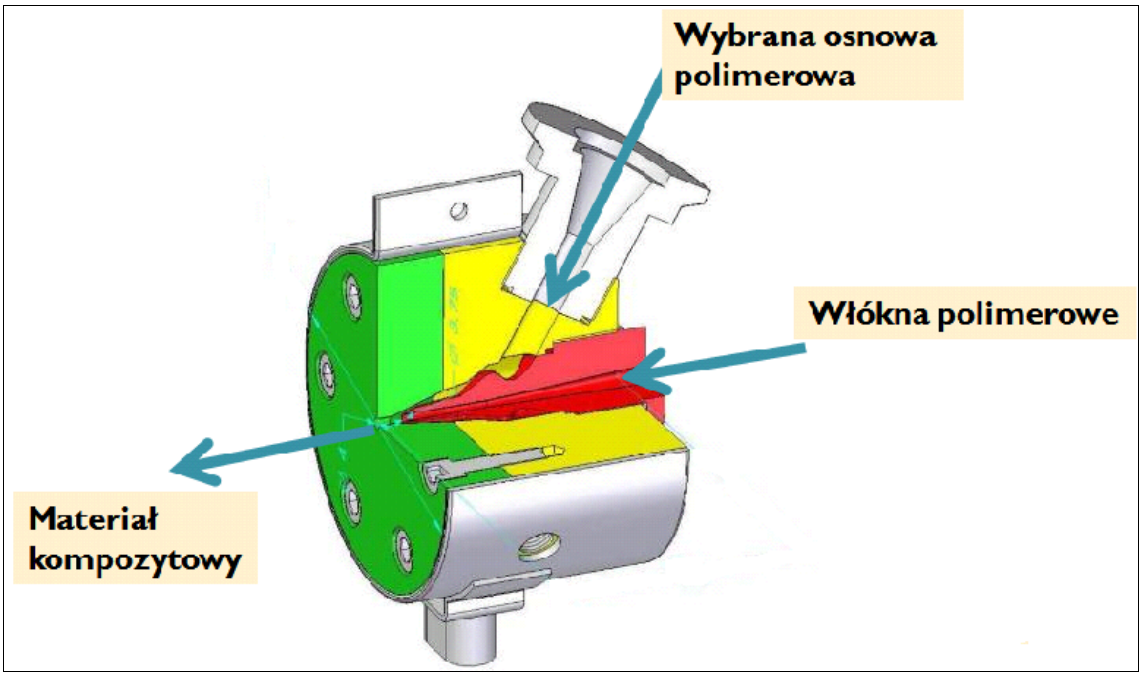
Zastosowanie włóknistego wzmocnienia w przypadku materiałów wytłaczanych i wtryskiwanych powoduje konieczność skrócenia długości pojedynczego włókna do rozmiarów stosowanego granulatu, stąd maksymalna długość włókna wynosi około 10 mm. Dla większości stosowanych materiałów nie przekracza jednak 1 mm. Powoduje to oczywisty spadek właściwości mechanicznych, w porównaniu z parametrami uzyskiwanymi dla włókien długich, jednak poziom wzmocnienia w podstawowych charakterystykach mechanicznych

nigdy nie spada poniżej kilkudziesięciu procent, zapewniając dodatkowo lepszą stabilność termiczną i wymiarową oraz mniejszy skurcz.

Wybór materiału bazowego do produkcji kompozytu SPC, jest zwykle kompromisem pomiędzy ceną i dostępnością oraz właściwościami termomechanicznymi reprezentowanymi przez włókna i osnowę stosowanego polimeru. W prezentowanych badaniach, jako polimer bazowy zastosowano polipropylen. Orientowane włókna zbudowane z homopolimeru oraz osnowa z niskotopliwego kopolimeru. Wartości temperatur topnienia uzyskanych z katalogów, wskazywały na 20°C różnicy na korzyść włókien polipropylenowych. Duża różnica temperatury jest niezbędna, w przypadku kiedy materiał wymaga odpowiedniego przegrzania w etapie formowania metodą wtrysku.

1.5. KOMPOZYTY JEDNOPOLIMEROWE PRZEZNACZONE DO WTRYSKIWANIA

Technologia wtrysku, w odróżnieniu od wcześniej stosowanych metod prasowania, wymaga przygotowania półproduktu kompozytowego w postaci granulatu. W prowadzonych badaniach jako metodę otrzymywania granulatu wybrano ko-ekstruzję. Schemat głowicy na rys. 1.3 prezentuje zasadę omawianego procesu.

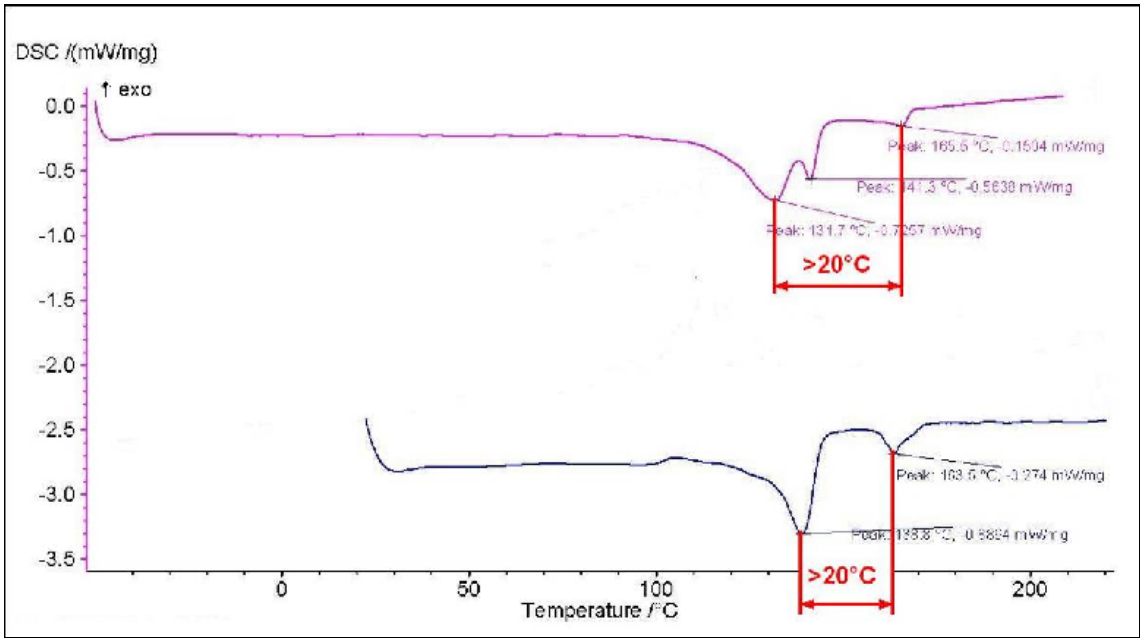


Rys. 1.3. Schemat procesu powlekania włókien w procesie współwytłaczania

Dodatkowa zaleta wynikająca z zastosowania ko-ekstruzji związana jest z możliwością swobodnej kontroli procentowej zawartości włókien wzmacniających. W opisywanych przypadkach zastosowano 5% i 40% włókien polipropylenowych. Pierwszy materiał służący jako mieszanina testowa został przygotowany w celu potwierdzenia przewidywanych właściwości kompozytu, druga mieszanina o kilkukrotnie większej zawartości włókien miała ostatecznie potwierdzić efekt wzmocnienia materiału. Rys. 1.4 ilustruje wygląd materiału po procesie ko-ekstruzji z widocznymi włóknami wzmocnienia.



Rys. 1.4. Granulat kompozytowy, zawartość włókien dla a) 5 %, b) 40 %. Materiał otrzymany został w procesie współwytłaczania, wzrost zawartości włókien powoduje spadek transparentności materiału



Rys. 1.5. Termogram DSC prezentujący zakres „okna przetwórczego" kompozytu o zawartości włókien 5%

Jako potwierdzenie dwufazowej struktury materiału wykonano badania kalorymetryczne. Analiza DSC wykonana w trakcie dwukrotnego grzania próbki wykazała obecność odrębnych struktur dla włókien i osnowy. Dodatkowo różnica temperatury topnienia pomiędzy poszczególnymi fazami przekracza 20°C, co potwierdzają dane dostępne w kartach materiałowych. Termogramy DSC dla próbki o zawartości włókien 5%, widoczne na rys. 1.5, stanowią podstawę do wyznaczenia maksymalnej temperatury procesu wtrysku. Uzyskany

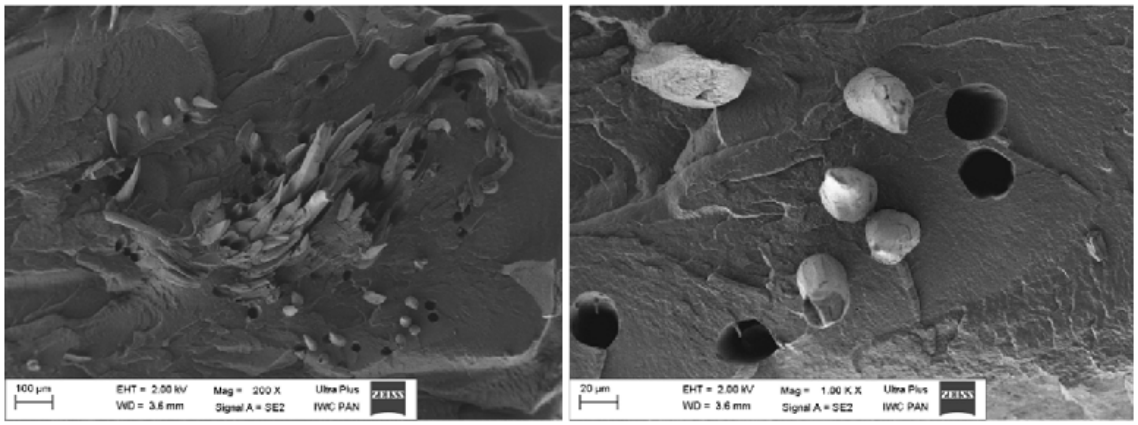
na tym etapie zakres tzw. „okna przetwórczego” okazuje się pomocny w trakcie doświadczalnego wyznaczania właściwej temperatury procesu, panującej w dyszy wtryskowej.

Tak przygotowany granulat został w kolejnym procesie ostatecznie uformowany technologią wtryskiwania. Maksymalna temperatura procesu został ustalona na poziomie 155°C. Temperatura mieszanki kompozytowej w cylindrze wtryskarki nie przekraczała tej wartości, by zapobiec procesowi topienia włókien, a jednocześnie zapewnić niską lepkość polimeru osnowy, by wypełnić całkowicie gniazdo formy. Na rys. 1.6 widoczne są przykłady próbek uformowanych tą metodą, fotografie pokazują widoczną strukturę włókien o chaotycznym rozkładzie.



Rys. 1.6. Próbki wtryskiwane, z widocznymi włóknami polipropylenowymi, zawartość włókien dla widocznych próbek wynosi 5%

Jednocześnie na rys. 1.7 pokazano obrazy wykonane metodą mikroskopii skaningowej, na których widoczna jest wyraźna struktura włóknista. Stanowi to dowód na prawidłowy przebieg procesu wtryskiwania, podczas którego włókna polimerowe nie zostały roztopione przez zbyt wysoką temperaturę cylindra wtryskarki. Ciekawe zjawisko możliwe do zaobserwowania na obu fotografiach, to występowanie regularnych otworów, będących pozostałością po włóknach wyrwanych z osnowy w trakcie łamania próbek w obniżonej temperaturze. Świadczą one o małej adhezji, pomiędzy osnową i włóknem.



Rys. 1.7. Obrazy mikroskopowe dla próbek formowanych technologią wtryskiwania, włókniste struktury widoczne na fotografiach to włókna polipropylenowe.

Ostatni etap badań polegający na pomiarach właściwości mechanicznych wykazał ich niewielki wzrost o 5%, w przypadku modułu Young'a oraz brak wyraźnego wzrostu w przypadku wytrzymałości doraźnej. Świadczyć to może o znaczącym wpływie temperatury procesu na wytrzymałość włókien polipropylenowych lub o niekorzystnym układzie ułożenia się włókien polimerowych w trakcie procesu wtryskiwania.

1.6. WNIOSKI

Technologia zastosowana w trakcie badań z zakresu przetwórstwa, polegająca na dwuetapowym przygotowaniu materiału, okazała się spełniać początkowe założenia. Włókniste wzmocnienie zgodnie z przewidywaniami zachowało swoją zorientowaną strukturę. Materiał z powodzeniem udało się uformować technologią wtryskiwania. Dobór parametrów, zarówno w procesie ko-ekstruzji, jak i wtrysku, okazał się stosunkowo prosty w opanowaniu. Badania dokonane metodami analizy termicznej oraz wykonane obserwacje mikroskopowe, potwierdziły występowanie dwufazowej struktury. Brak istotnych zmian właściwości mechanicznych powoduje konieczność prowadzenia dalszych prac nad poprawą tych charakterystyk, poprzez dobór materiałów, bądź zmianę wybranych parametrów prowadzenia procesu. Pozostałe wyniki uzyskane w trakcie dotychczasowych badań potwierdzają, że kompozyty jednopolimerowe mogą być otrzymywane technologiami wtryskiwania. Dodatkowe wnioski płynące z przeprowadzonych badań, wiążą się z wykazaniem znaczącego wpływu temperatury procesu na końcowe właściwości wyrobów kompozytowych.

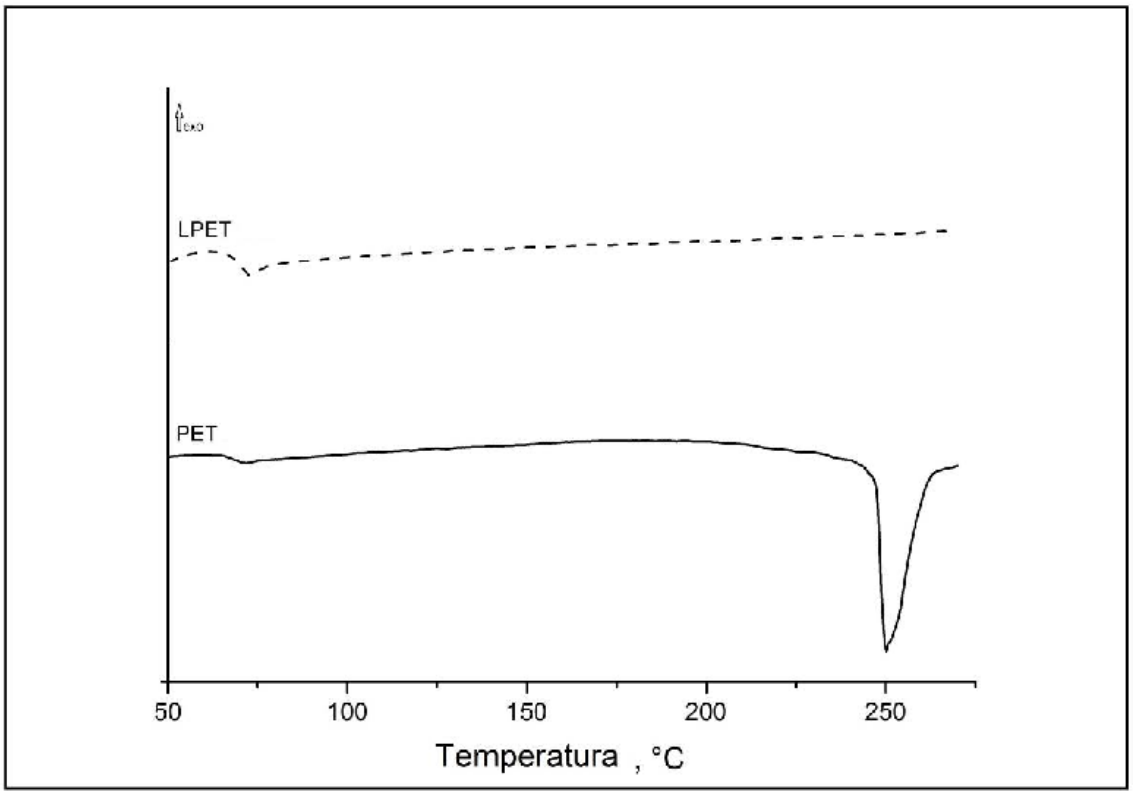
2. ROZDZIAŁ II

WPŁYW WARUNKÓW PRZETWÓRSTWA NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE ORAZ STRUKTURĘ KOMPOZYTÓW JEDNOPOLIMEROWYCH Z POLI(TEREFTALANU ETYLENU)

Klasyczna metoda przygotowywania kompozytów metodą spajania na gorąco została zmodyfikowana. Tradycyjnie osnowę kompozytu stanowi zewnętrzna warstwa topionych włókien, w proponowanym rozwiązaniu osnową jest niskotopliwy kopolimer PET, który pochodzi z całkowitego przetopienia włókien wykonanych z tego polimeru. Pozostałe włókna wykonane są z homopolimeru PET o wysokiej wytrzymałości, materiał ten stanowi wzmocnienie tworzonego kompozytu.

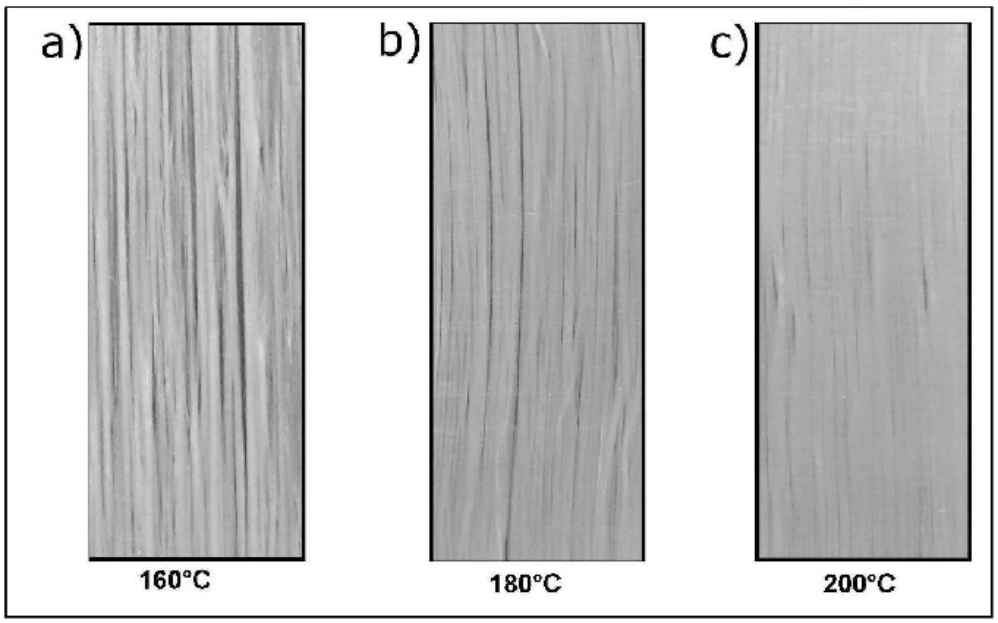
2.1. MATERIAŁY I PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

W przygotowaniu próbek bazowym materiałem była hybrydowa przędza, stanowiąca mieszaninę dwóch typów poliestrowych włókien. Pierwszy typ włókien wykonany został z homopolimeru PET o wysokiej wytrzymałości, a jego temperatura topnienia, wyznaczona metodą DSC wynosiła 260°C. Drugim materiałem był niskotopliwy kopolimer PET, temperatura topnienia z powodu amorficznej struktury nie mogła być w tym przypadku wyznaczona, jednak testy wstępne potwierdziły niską temperaturę mięknienia, co umożliwia przetwórstwo już przy temperaturze 150°C. Wykresy na rys. 2.1 reprezentują termogramy pierwszego grzania obu materiałów, homopolimer (oznaczany jako PET) oraz kopolimer (LPET). Udział procentowy obu materiałów wynosił 50/50. Przed każdorazowym procesem przetwórstwa materiał suszono przez minimum 24 godziny w temperaturze 55°C, aby usunąć wilgoć. Niska temperatura suszenia wymuszona była przez gwałtowny proces skurczu włókien pojawiający się już przy temperaturze 60°C. Materiał do badań został dostarczony przez firmę COMFIL ApS (Dania).

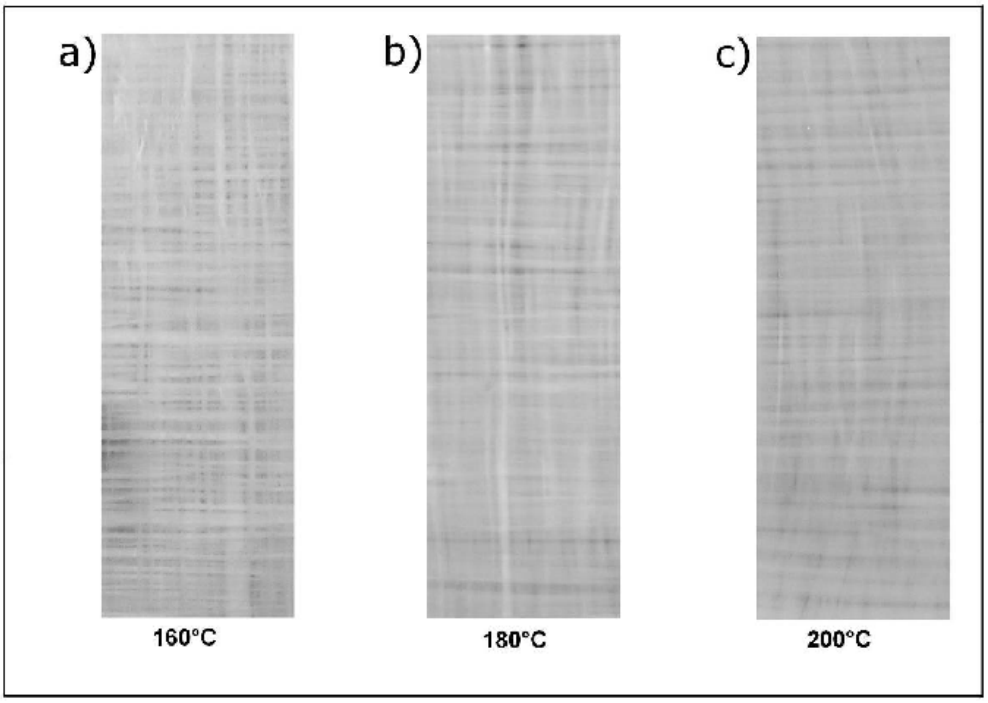


Rys. 2.1. Termogramy pierwszego grzania dla materiałów PET i LPET

Przygotowanie materiału rozpoczyna się od procesu nawijania przędzy na ramki napinające. W trakcie badań zastosowano dwa typy nawojów. W pierwszym z nich wszystkie warstwy włókien zostały zorientowane w jednym kierunku (rys. 2.2). Drugi typ aranżacji przewidywał ułożenie kolejnych warstw włókien naprzemiennie pod kątem 90° (rys. 2.3). Każda próbka została przygotowana zgodnie z tą samą procedurą: grzanie, prasowanie i chłodzenie. W pierwszym etapie forma była podgrzewana w celu uzyskania odpowiedniej temperatury procesu prasowania, odpowiednio 160°C, 180°C oraz 200°C. Po osiągnięciu temperatury procesu nawinięte włókna zostały umieszczone pomiędzy płytami prasy, a następnie poddane natychmiastowemu prasowaniu. Prasa użyta w trakcie badań to maszyna hydrauliczna o maksymalnym nacisku 7 ton, z systemem grzania i chłodzenia płyt. Wstępne podgrzewanie formy trwa około 4 minut, aż do osiągnięcia temperatury spajania. Właściwy proces prasowania trwa 5 minut i jest prowadzony przy maksymalnym obciążeniu prasy, po tym czasie załączany był system chłodzenia powietrzem. Ciśnienie prasy wywierane było na próbkę przez cały czas chodzenia, aż do osiągnięcia temperatury 50°C, co podyktowane było niską temperaturą zeszklenia T_g kopolimeru LPET. Ostatni etap przygotowania próbek polegał na wycięciu, z otrzymanych płytek, próbek o odpowiedniej geometrii. Nazwy poszczególnych próbek nawiązują do maksymalnej temperatury prowadzenia procesu spajania, to znaczy że dla próbek spajanych w temp 180°C, oznaczenie to srPET(180).



Rys. 2.2. Widok próbek przy równoległym układzie włókien, poszczególne fotografie odnoszą się do próbek otrzymywanych przy różnych temperaturach procesu spajania odpowiednio a) 160°C,b) 180°C, c) 200°C, wzrost temperatury procesu powoduje zanik struktury przędzy i większą jednorodność próbki



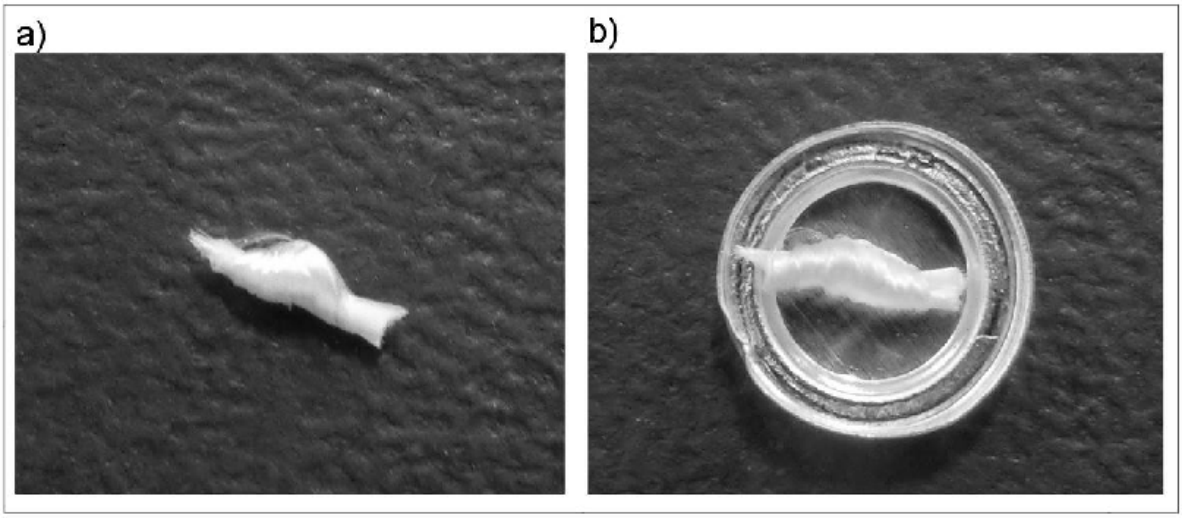
Rys. 2.3. Widok próbek przy prostopadłym ułożeniu warstw włókien, poszczególne fotografie odnoszą się do próbek otrzymywanych przy różnych temperaturach procesu spajania odpowiednio a) 160°C,b) 180°C, c) 200°C

2.2. METODY BADAŃ

Różnicowa kalorymetria skaningowa

Materiały wejściowe zostały scharakteryzowane przy użyciu metody DSC. Głównym celem prowadzonych analiz było zbadanie wpływu zmiennej temperatury na właściwości cieplne stosowanych włókien. Badania prowadzono na aparacie Netzsch DSC 204 Phoenix, próbki o masie 5 mg były umieszczane w aluminiowym tyglu a samo badanie prowadzone w atmosferze azotu. Próbki podgrzewano do temperatur, odpowiednio 160°C, 180°C oraz 200°C, wygrzewano je przez 5 minut, a następnie chłodzono do temperatury 30°C, z szybkością 10°C/min. Drugi i trzeci etap grzania prowadzono by ocenić poziom zmian w orientacji struktury włókien. Oba cykle prowadzone były do temperatury 270°C z szybkością 10°C/min. Głównym celem tego typu badań była ocena zmian struktury na podstawie położenia i ogólnego wyglądu piku topienia. Oznaczenie próbek związane jest ponownie z maksymalną temperaturą, tym razem procesu symulacji procesu przetwórstwa. Stąd nazwa PET(160) odnosi się do próbek podgrzewanych do temperatury 160°C.

Ponieważ w trakcie procesu spajania włókna polimerowe pozostają w stanie naprężonym, co w dużym stopniu eliminuje wpływ temperatury na poziom orientacji materiału, dlatego stan naprężenia włókien został zastosowany również w trakcie badań DSC. W tym celu przed umieszczeniem w tyglu pomiarowym każda próbka przędzy została kilkukrotnie obwiązana prostym węzłem, co widoczne jest na rys. 2.4. Próbkę referencyjną pozostawiono w stanie nienaprężonym. W celu odwzorowania warunków procesu, etap pierwszego grzania prowadzony był z szybkością grzania 40°C/min.



Rys. 2.4. Naprężone włókna (a), otwarty tygiel pomiarowy z widoczną próbką (b), zgrubienie na środkowej części próbki stanowi zapętlony węzeł

Dynamiczna analiza mechaniczna

Analizę DMA wykonano przy użyciu reometru rotacyjnego Anton Paar MCR301 i zastosowaniu modułu na skręcanie. Wszystkie pomiary powadzono przy częstotliwości odkształcenia 1 Hz, odkształceniu 0,01%. Zakres temperaturowy wyniósł -60…200°C, a szybkość grzania 2°C/min.

Właściwości mechaniczne

Pomiary właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu prowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej typu Zwick/Roell Z020. Test każdorazowo wykonywany był w temperaturze otoczenia 20±2 °C. Prędkość rozciągania wynosiła 10 mm/min, próbki do badań miały formę prostopadłościennych fragmentów płytek kompozytowych.

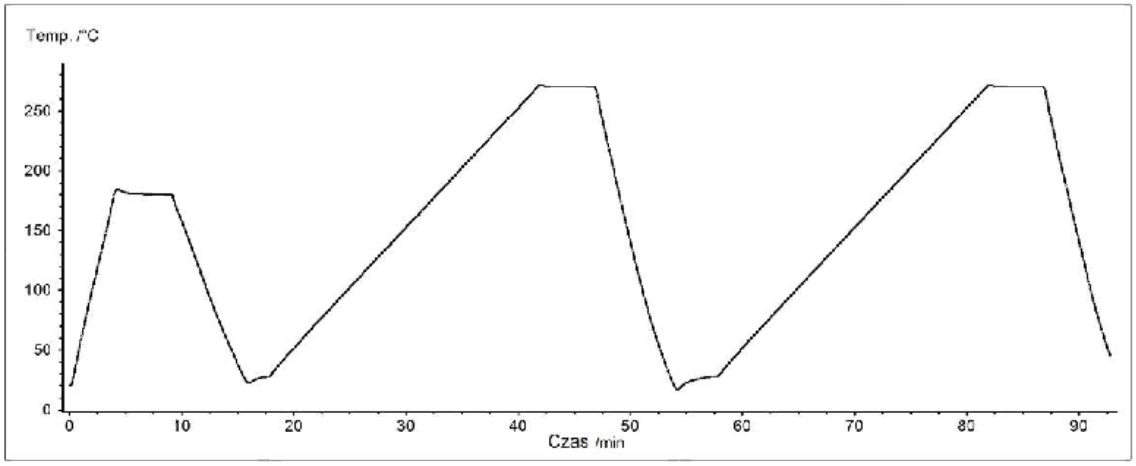
Obserwacje mikroskopowe

Obrazy struktur kompozytowych wykonywano przy użyciu mikroskopu optycznego Nikon Eclipse. Próbki w formie ścinków przygotowywano na mikrotomie typu Leica RM. Próbki o grubości około 100 µm obserwowano przy całościowym powiększeniu x100, w świetle spolaryzowanym.

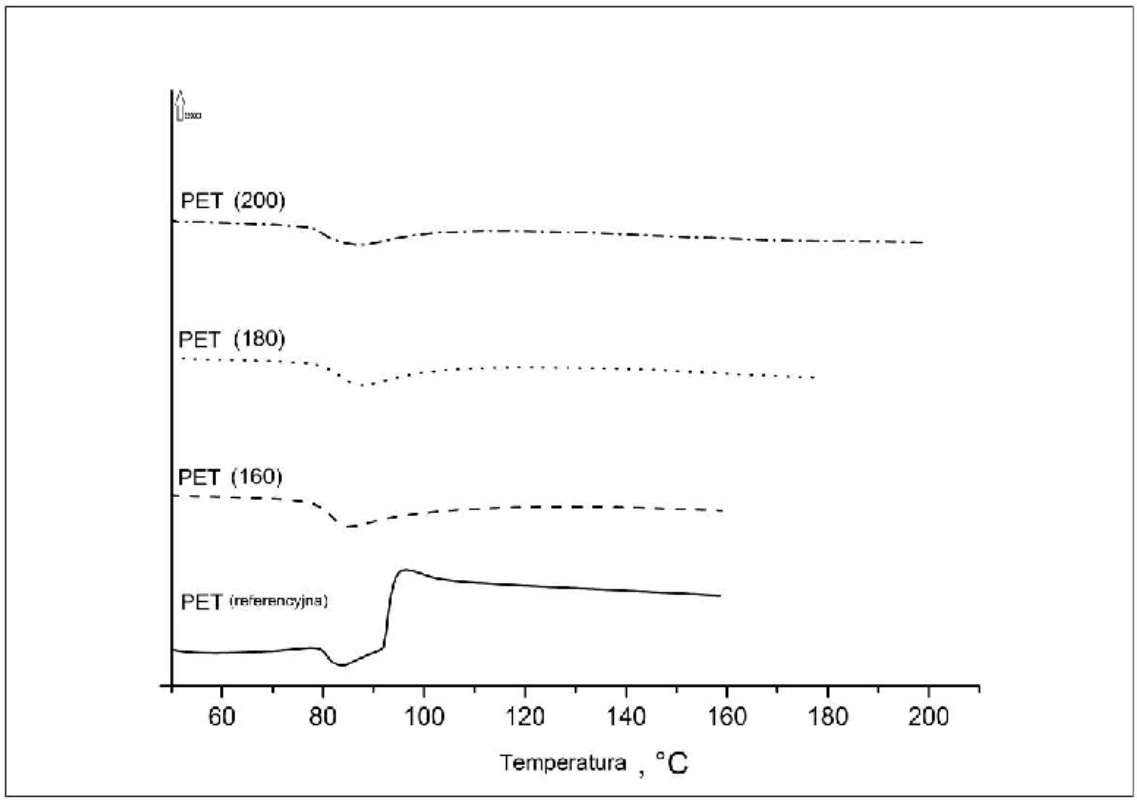
2.3. WYNIKI BADAŃ

Różnicowa kalorymetria skaningowa

Wyniki analizy DSC, prowadzonej w celu zasymulowania warunków temperaturowych w trakcie procesu spajania kompozytu srPET, potwierdziły znaczący wpływ zmiany temperatury procesu na poziom orientacji włókien polimerowych. Wykresy widoczne na rys. 2.5 stanowią zapis rzeczywistych zmian temperatury w trakcie pomiaru, co jest w istocie graficzną formą zapisu programu badawczego. Wyniki pierwszego grzania (rys.2.6) nie pokazują znaczących zmian w przebiegu sygnału dla poszczególnych próbek, pomiary dla wszystkich próbek potwierdzają występowanie przejścia szklistego przy temperaturze ok. 85°C. Od tego punktu przebieg sygnału jest płaski, aż do osiągnięcia zadanej temperatury maksymalnej, odpowiednio 160°C, 180°C oraz 200°C. Jedyną zmianę stwierdzono w przebiegu sygnału próbki nienaprężonej, co widoczne jest w postaci nieregularnego piku, powodowanego prawdopodobnie relaksacją naprężeń orientowanego materiału. Wynik ten jednocześnie potwierdza skuteczność stosowanej metody naprężania włókien.



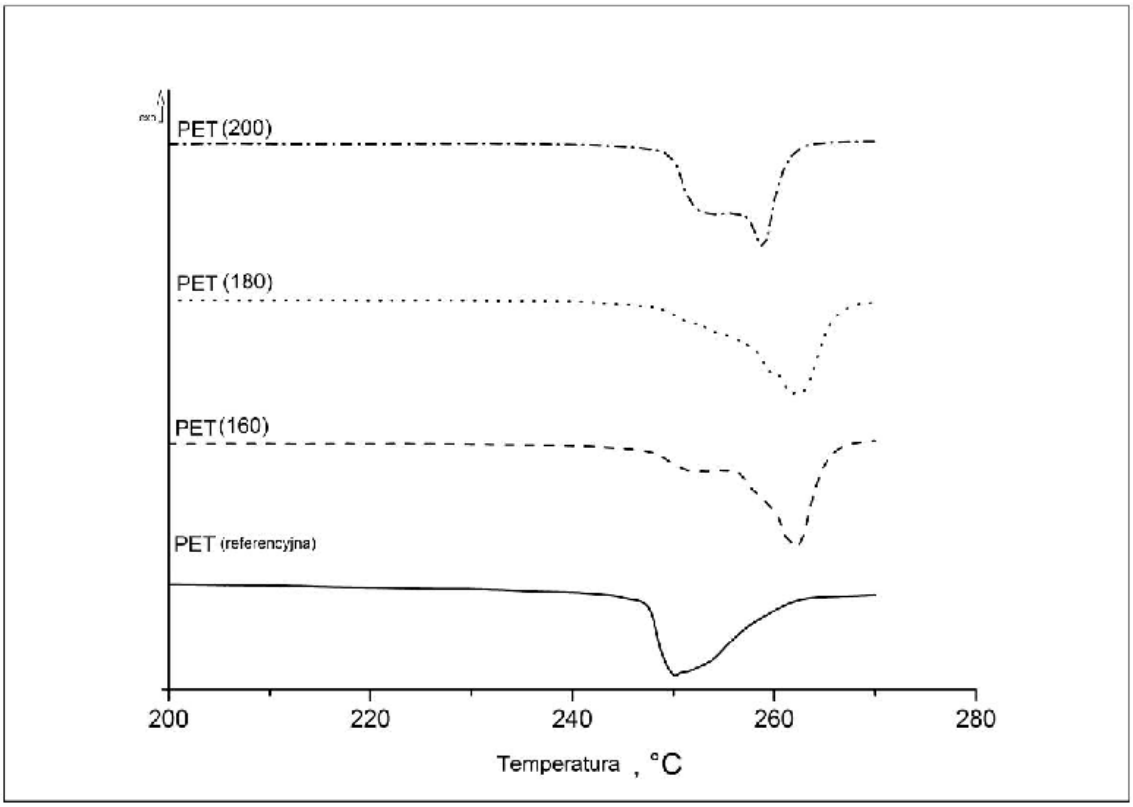
Rys. 2.5. Wykres rzeczywistego przebiegu temperatur dla próbki wygrzewanej w temperaturze 180°C



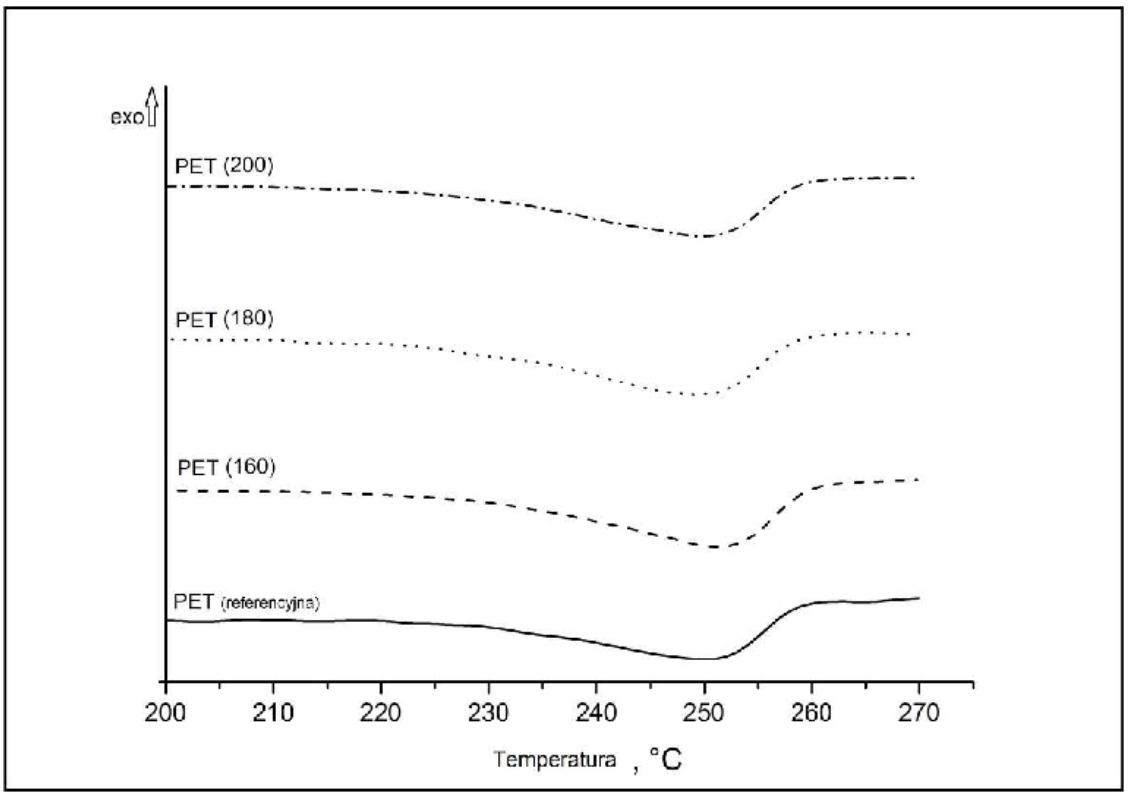
Rys. 2.6. Termogramy pierwszego grzania, szybkość grzania dla wszystkich próbek wynosiła 40 °C/min

Termogramy dla drugiego grzania (rys. 2.7) pokazują widoczne równice w przebiegu sygnału DSC. Wpływ rożnych warunków termicznych został więc w praktyce laboratoryjnej zaobserwowany. Dla próbek podgrzewanych wstępnie do temperatury 200°C, maksimum piku topienia przesunęło się do niższej temperatury. Dla wszystkich próbek naprężonych maksimum piku topienia jest położone przynajmniej 10°C wyżej niż wynik dla próbki referencyjnej. Poza tym porównując ogólną charakterystykę piku, można zauważyć wyraźny

trend zmian związany z procesem relaksacji. Badania potwierdzają, że próbki wygrzewane w temperaturze 160°C wykazują najwyższy poziom orientacji. W celu potwierdzenia homogeniczności badanych próbek zastosowano trzeci etap grzania (rys. 2.8). W tym przypadku sygnały wszystkich czterech próbek mają identyczny przebieg, co potwierdza że wcześniej obserwowane różnice powodowane są odmienną historią termiczną badanego materiału.



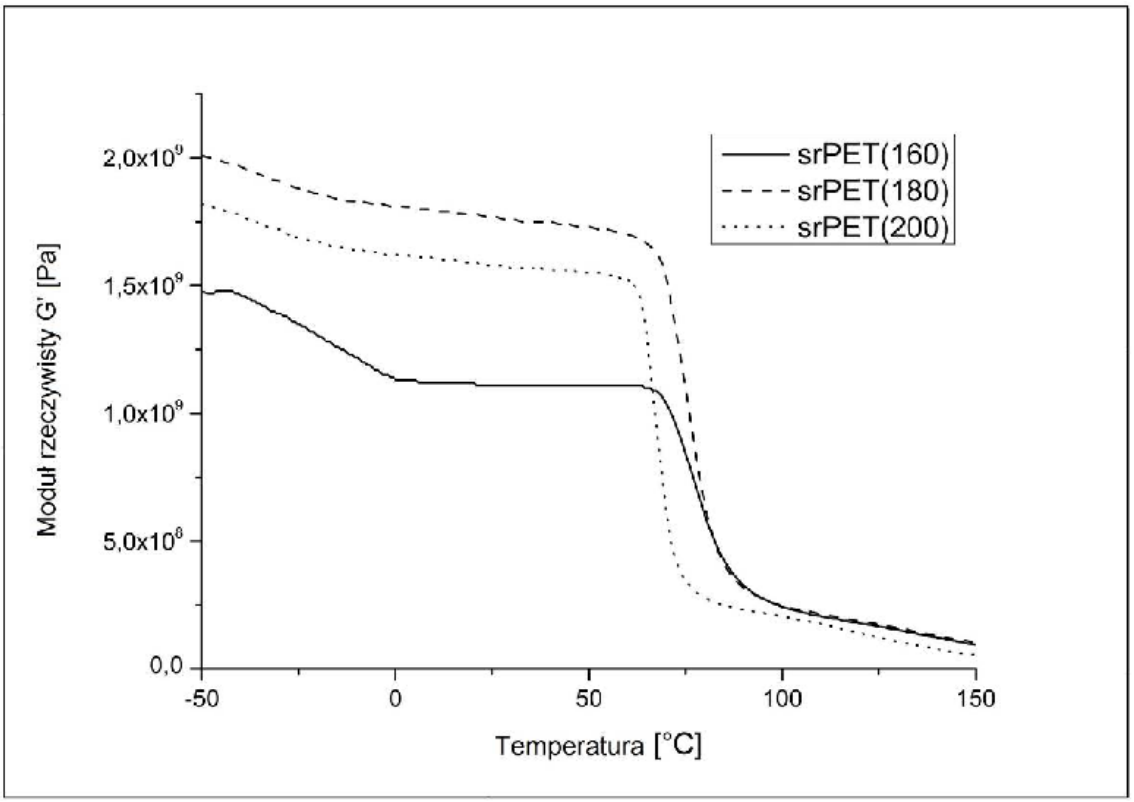
Rys. 2.7. Termogramy drugiego grzania, szybkość grzania dla wszystkich próbek wynosiła 10°C/min



Rys. 2.8. Termogramy trzeciego grzania, szybkość grzania dla wszystkich próbek wynosiła 10°C/min

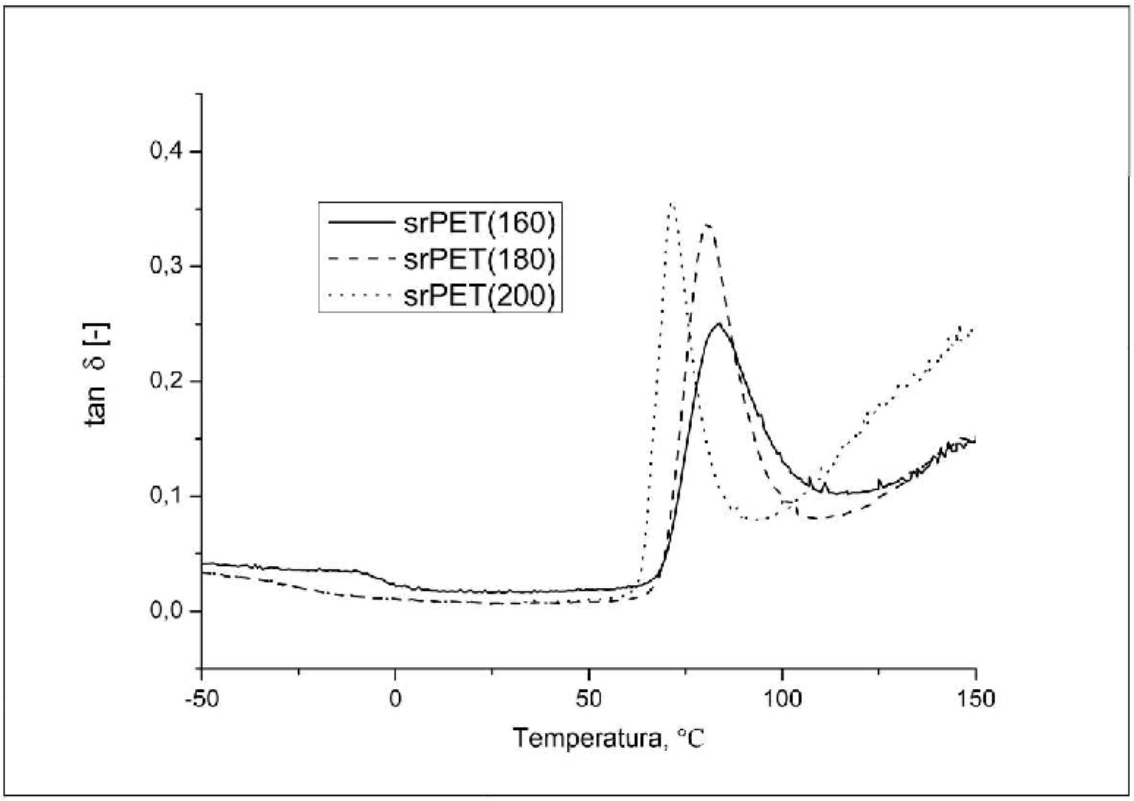
Dynamiczna analiza mechaniczna

Wyniki analizy DMA dla próbek kompozytowych prezentowane są w formie termogramów modułu rzeczywistego oraz kąta stratności tan δ. Wyniki pomiarów, pomimo zastosowania identycznych składów, ilości oraz sposobu przygotowania próbek, ukazują pewne zmiany powodowane odmienną historią termiczną próbek. W przypadku modułu rzeczywistego (rys. 2.9), który charakteryzuje właściwości sprężyste materiału, odnotować należy, że wykres modułu rzeczywistego był najniższy dla próbek przygotowywanych w temperaturze 160°C. Wyniki te stanowią przeciwieństwo rezultatów uzyskanych w trakcie symulacji DSC, która wykazywała najwyższy poziom orientacji dla włókien wygrzewanych w omawianej temperaturze. Głównym powodem redukcji sztywności dla próbek przygotowywanych w najniższej temperaturze jest brak odpowiedniego stopnia zwilżenia włókien wzmocnienia. Wysoka lepkość polimeru osnowy w niskiej temperaturze ogranicza proces impregnacji materiału.



Rys. 2.9. Przebieg modułu rzeczywistego, dla próbek o prostopadłej orientacji warstw włókien

Wyniki pomiarów dla pozostałych próbek ukazują kolejne zależności procesowe. Sztywność próbek prasowanych w temperaturze 180°C okazuje się być wyższa od tych wytwarzanych w maksymalnej temperaturze 200°C. Porównanie tych krzywych ukazuje kolejny raz negatywny wpływ temperatury procesu na właściwości mechaniczne kompozytu, zjawisko to jest oczywiście związane z relaksacja struktury włókien w wysokiej temperaturze, potwierdzonej w badaniach DSC. Najwyższe wartości modułu rzeczywistego w omawianym przypadku, pozwalają przypuszczać, że właściwości mechaniczne powinny być najlepsze dla materiału prasowanego w temperaturze 180°C.



Rys. 2.10. Przebieg kąta stratności tan δ, dla próbek o prostopadłej orientacji warstw włókien.

Termogramy prezentujące przebieg zmian kąta stratności tan δ w funkcji temperatury przedstawiono na rys. 2.10. Ukazują one jasną zależność pomiędzy temperaturą procesu, a temperaturą zeszklenia dla poszczególnych próbek. Wzrost temperatury prowadzenia procesu spajania powoduje widoczny spadek temperatury zeszklenia. Dodatkowo szerokość piku w obszarze występowania T_g ulega zmniejszeniu. Dominującym efektem, widocznym przy omawianym zestawieniu, jest zjawisko relaksacji, najłatwiejsze do zaobserwowania w przypadku próbek spajanych w temp 200°C, temperatura T_g jest wtedy najniższa, a szerokość piku najmniejsza.

Poza zmianami opisywanymi powyżej, związanymi z różnicami w przebiegu krzywych DMA, badania ujawniają bardzo istotną cechę badanych kompozytów. Jest to mianowicie niska temperatura zeszklenia, która wiąże się z drastycznym spadkiem właściwości mechanicznych. Może to stanowić bardzo poważne ograniczenie, eliminujące stosowanie tego typu kompozytów przy podwyższonej temperaturze. Z drugiej jednak strony, biorąc pod uwagę charakterystykę przetwórczą, cecha ta stanowi zaletę, ponieważ zwiększa się dzięki niej przetwarzalność materiału, szczególnie jeśli bierzemy pod uwagę różne odmiany technologii termoformowania.

Właściwości mechaniczne

Testy mechaniczne prowadzono na próbkach o prostopadłej oraz równoległej orientacji warstw włókien. Z przygotowanych kompozytów wycięto próbki o wymiarach 1mm x10mm x100mm. Długość pomiarowa 60mm odpowiadała odległości pomiędzy szczękami maszyny pomiarowej. Wyniki pomiarów zostały zestawione w tabeli 2.1. Tabela 2.2 prezentuje natomiast wyniki testów mechanicznych dla próbek otrzymanych z komercyjnie dostępnych materiałów tego typu.

Tabela 2.1 Wyniki prób wytrzymałościowych dla próbek wytwarzanych z przędzy hybrydowej

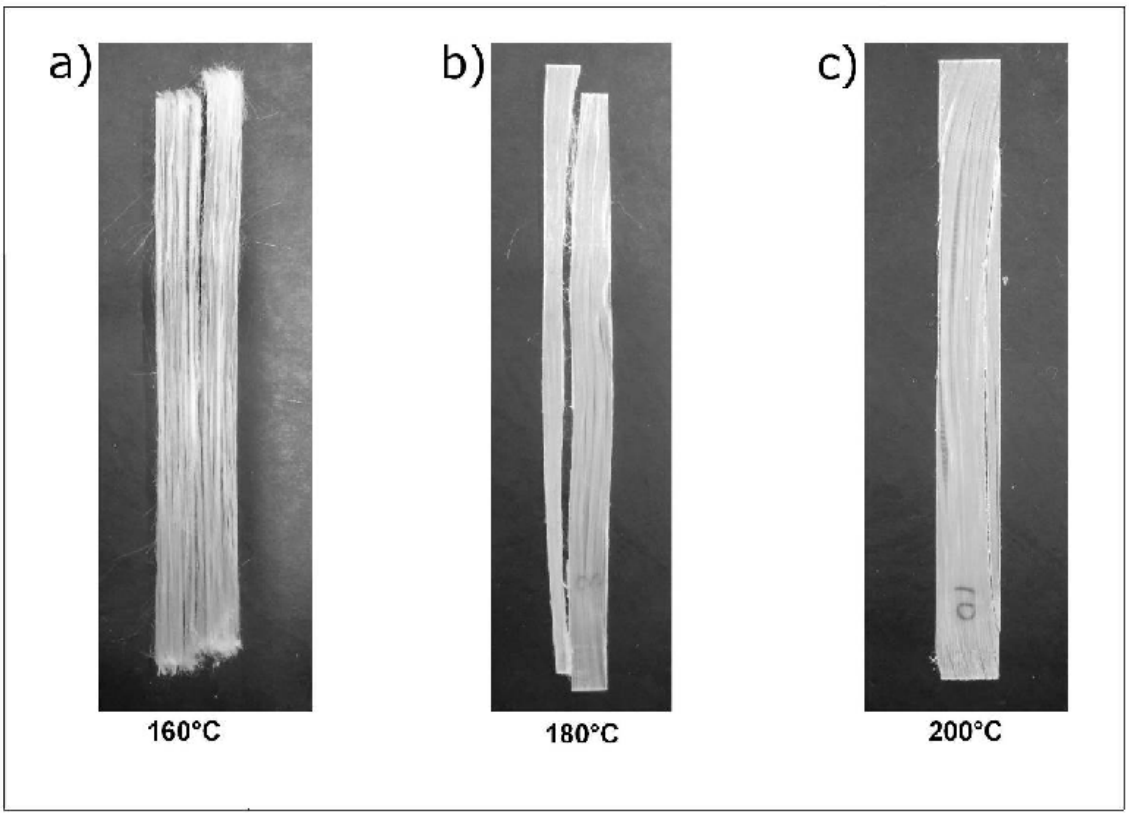
Materiał	Wytrzymałość doraźna R_m [MPa]	Moduł E [GPa]	Wydł. Przy R_m [%]	Wydł. Maks. [%]
srPET [160][1]	170 ± 30	5,3 ± 0,7	9,5 ± 3	16,5 ± 5
srPET [160][2]	180 ± 23	4,2 ± 0,4	20 ± 7	20,5 ± 6
srPET [180][1]	200 ± 50	6,2 ± 0,3	12 ± 4	15 ± 4
srPET [180][2]	270 ± 20	5,3 ± 0,2	23 ± 1	24 ± 0,8
srPET [200][1]	255 ± 24	7,45 ± 0,3	13 ± 2	17 ± 3
srPET [200][2]	174 ± 13	4,9 ± 0,15	18,5 ± 1	20 ± 0,6
LPET (pr. wtrysk.)	65 ± 3	2,7 ± 0,2	4 ± 0,1	4,2 ± 0,15

[1]próbka o równoległej orientacji warstw włókien

[2]próbka o prostopadłej orientacji warstw włókien

Wyniki pokazują bardzo duże różnice w podstawowych wskaźnikach wytrzymałościowych dla próbek przygotowywanych w różnych temperaturach. Jednocześnie zmiany właściwości zaobserwowane dla próbek o orientacji prostopadłej i równoległej wykazują odmienne trendy.

Dla próbek z równoległym ułożeniem warstw włókien, zmiany modułu E oraz wytrzymałości doraźnej wykazują bardzo wyraźny trend wzrostowy, podwyższenie temperatury procesu o 40°C powoduje zmiany wartości modułu oraz wytrzymałości o kilkadziesiąt procent. Zmiany wartości wydłużenia nie wykazują zauważalnych trendów, jedyna interesująca zależność dotyczy rozbieżności pomiędzy wydłużeniem przy R_m, a wydłużeniem maksymalnym, większej dla próbek orientowanych równolegle. Jednak w omawianym przypadku rozrzut wyników wydłużenia jest efektem powolnej delaminacji próbki. Widok próbek po wykonanym teście zilustrowano na rys. 2.11. Wygląd próbek potwierdza dominującą rolę poziomu impregnacji próbki na mechanikę pękania materiału. Próbka zostaje rozwarstwiona wzdłuż kierunku rozciągania, natomiast ciągłość poszczególnych włókien jest przeważnie nienaruszona.



Rys. 2.11 Widok próbek o równoległym ułożeniu włókien, po przeprowadzonym teście na rozciąganie

Tabela 2.2. Wyniki prób wytrzymałościowych dla materiałów dostępnych komercyjnie

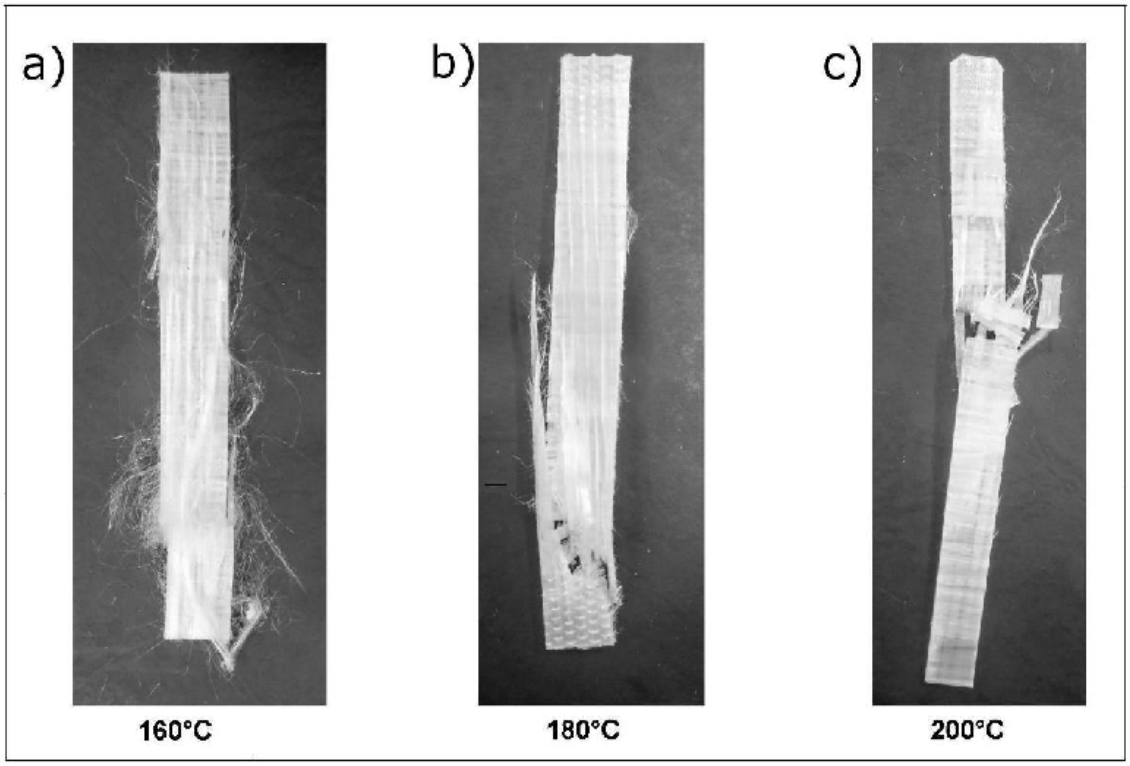
Material	Wytrzymałość doraźna R_m [MPa]	Moduł E [GPa]	Wydł. Maks [%]
srPET UD[1] (wzdłuż włókien)	256	7,4	22
srPET UD (w poprzek włókien)	57	3,8	18
srPET BD[2] (wzdłuż włókien)	192	5,4	24,5
srPET BD (w poprzek włókien)	159	5,0	24

[1]UD – próbki orientowane (80% włókien w jednym kierunku)

[2]BD – próbki jednorodne (włókna pod kątem 90°)

W przypadku próbek, których poszczególne warstwy włókien przecinają się pod kątem prostym, wyniki badań mechanicznych odzwierciedlają wnioski płynące z analizy DMA. Wartości bezwzględne modułu E są wyraźnie niższe od próbek o równoległym ułożeniu włókien, co jest powodowane rozrywaniem powierzchni łączenia osnowa-włókno. Najwyższą

wartość modułu zaobserwowano dla próbek prasowanych w temperaturze 180°C, ta sama relacja dotyczy wytrzymałości doraźnej, która osiąga maksymalnie 270 MPa, co jest jednocześnie najlepszym wynikiem dla wszystkich badanych kompozytów. Mała różnica w wartości wydłużenia przy R_m oraz wydłużenia maksymalnego, sugeruje kruche pękanie materiału. Charakterystyka pęknięcia widoczna jest na rys. 2.12. Fotografie ujawniają zachodzące w materiale pękanie włókien.



Rys.2.12. Widok próbek o prostopadłym ułożeniu włókien, po przeprowadzonym teście na rozciąganie

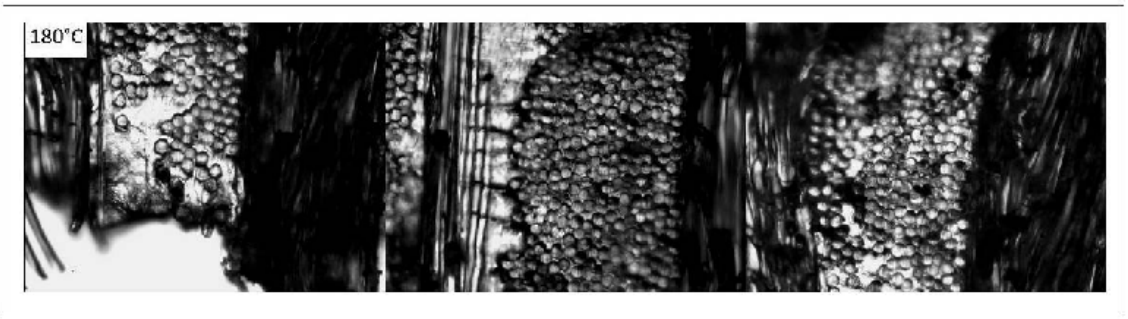
W przypadku próbek o prostopadłym ułożeniu włókien proces niszczenia materiału pozostaje jasny, wartość wydłużenia maksymalnego osiągana jest w chwili zniszczenia próbki poprzez poprzeczne pęknięcie. Z kolei dla próbek o włóknach ukierunkowanych równolegle proces delaminacji trwa przez cały okres pomiaru naprężenia próbki, zatem zniszczenie próbki nie wiąże się z całkowitym przerwaniem struktury materiału. Dlatego rzeczywiste wartości wytrzymałości są prawdopodobne wyższe, jednak w przypadku tego typu próbek procesy rozwarstwiania powodują błędny odczyt mierzonych wartości.

Krótkie porównanie pomiędzy próbkami wykonanymi w trakcie procedury badawczej, a materiałami dostępnymi na rynku, nie pokazuje znaczących różnic, jednak głębsza analiza literaturowa ujawnia pewien potencjał dotyczący poprawy właściwości mechanicznych. Biorąc pod uwagę podstawową różnicę polegającą na zastosowaniu hybrydowej przędzy oraz hybrydowej tkaniny, właściwości mechaniczne materiału wykonanego z tkaniny powinny być o około 5-10% gorsze z powodu zakrzywienia struktury włókien w procesie

tkania. Z tego też powodu właściwości próbek wykonanych z przędzy o równoległej aranżacji powinny być o 25% wyższe w porównaniu z próbkami wykonanymi z ukierunkowanej tkaniny, w której tylko 80% włókien ułożonych jest w jednym kierunku. Powody, dla których wartości teoretyczne nie mogą być osiągnięte, związane są licznymi czynnikami, nie tylko termicznymi. Większość problemów technologicznych procesu związana jest ze skurczem włókien w trakcie nagrzewania. Zjawiska te występują po przekroczeniu temperatury T_g, ale przed osiągnięciem przez materiał osnowy wystarczającej lepkości.

Obserwacje mikroskopowe

Wybrane wyniki obserwacji mikroskopowych zaprezentowano na rys. 2.13, gdzie struktura materiału prasowanego przy temperaturze 180°C jest widoczna na fotografiach. W przypadku próbek prasowanych w temperaturze 160°C i 200°C wystąpiły znaczne problemy w przygotowaniu odpowiedniej próbki do obserwacji pod mikroskopem. Ostrze mikrotomu nie przecinało włókien wzdłuż przekroju, ale ześlizgiwało się wzdłuż powierzchni włókna, dlatego próbki nie reprezentowały struktury poprzecznej. W przypadku próbek widocznych na fotografiach struktura jest bardzo dobrze widoczna, co potwierdza dobry poziom zwilżenia włókien przez osnowę, jednocześnie wyraźna granica włókno-osnowa potwierdza, że w temperaturze 180°C włókna PET nie zostały przetopione.



Rys. 2.13. Widok mikroskopowy próbek prasowanych przy temperaturze 180°C (powiększenie x100)

2.4. PODSUMOWANIE

Wyniki badań potwierdzają dwoisty charakter procesów mających wpływ na strukturę i właściwości jednopolimerowych kompozytów srPET. Zalety wynikające z zastosowania materiałów poliestrowych w prezentowanej konfiguracji polegają na eliminacji wielu ograniczeń wynikających z trudnego procesu produkcji kompozytów jednopolimerowych. Szerokie okno przetwórcze dało możliwość sprawdzenia warunków prowadzenia przetwórstwa przy bardzo różnej temperaturze. Niemniej jednak właściwości otrzymanych kompozytów w znaczący sposób różnią się. Główne zjawiska determinujące prowadzony proces obróbki termicznej, to zwilżalność włókien przez osnowę oraz relaksacja orientowanej struktury włókien. Oba zjawiska zwiększają swoją intensywność wraz ze

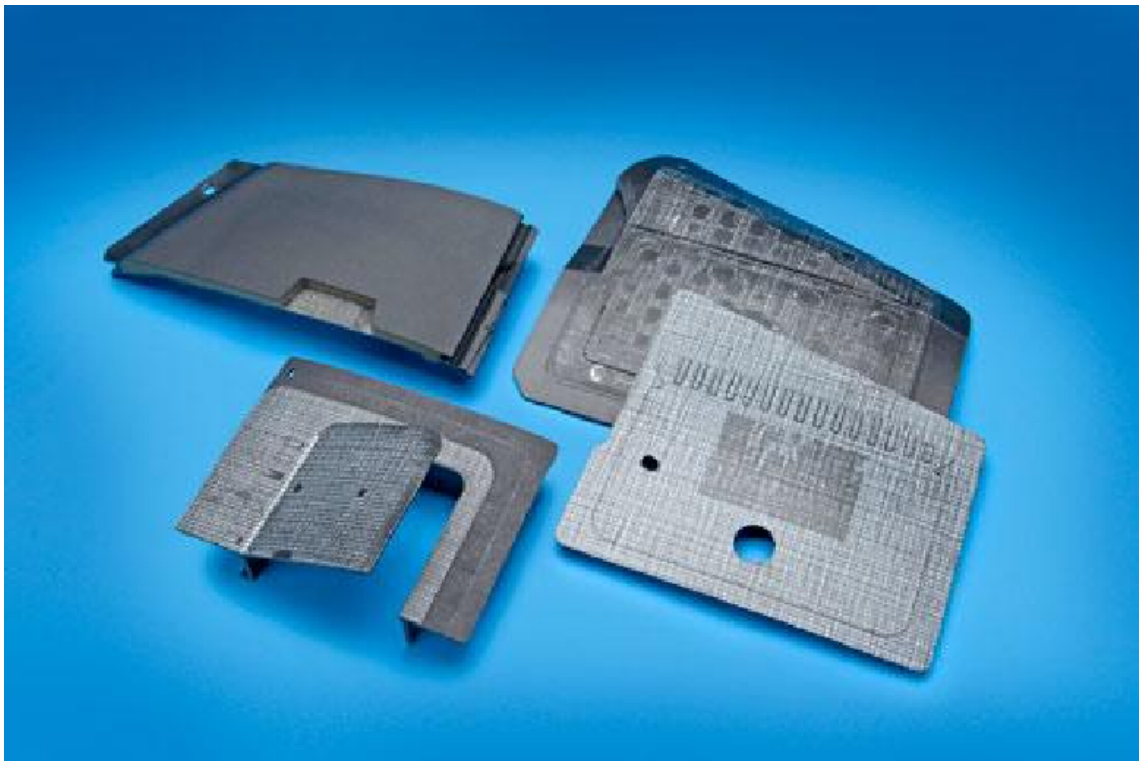
wzrostem temperatury procesu, jednak proces relaksacji jest czynnikiem negatywnie wpływającym na właściwości mechaniczne otrzymanych struktur. Spadek poziomu orientacji w przypadku próbek o orientacji równoległej nie miał decydującego wpływu na końcowe właściwości kompozytu, lepsze właściwości uzyskano dla materiału przetwarzanego w wysokiej temperaturze na co decydujący wpływ miał zwiększony poziom impregnacji. W przypadku próbek o prostopadłej aranżacji włókien zmiany temperatury nie mają tak wyraźnego wpływu na charakterystykę mechaniczną kompozytu. Dlatego podstawą dalszych prac w tym temacie będzie wpływ aranżacji włókien oraz sposobu naprężania włókien na właściwości materiałów samowzmocnionych.

Otrzymane wyniki potwierdzają duży potencjał i możliwości aplikacyjne kompozytów na bazie materiałów poliestrowych. Kompozyty srPET wykazują szeroki zakres warunków przetwórstwa. Pomimo zastosowania prostych maszyn laboratoryjnych, właściwości otrzymanych materiałów były bardzo zbliżone do wyników osiąganych przez kompozyty produkowane przemysłowo. Wnioski płynące z przeprowadzonych badań potwierdzają iż wpływ temperatury na właściwości spajanych kompozytów jest zauważalny, jednakże końcowe właściwości materiału zależą od innych czynników trudniejszych do kontroli, takich jak skurcz włókien.

3. ROZDZIAŁ III

KOMOZYTY JEDNOPOLIMEROWE JAKO ALTERNATYWA DLA MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH WZMACNIANYCH WŁÓKNEM SZKLANYM

W rozdziale prezentowane są prace dotyczące porównania właściwości poliestrowych kompozytów jednopolimerowych uzyskiwanych różnymi technikami przetwórstwa, prasowaniem i wtrsykiwaniem. Dotychczas prowadzone badania dotyczące zastosowania kompozytów SPC odnosiły się głównie do materiałów z grupy poliolefin lub poliamidów. Badania prezentowane w artykule skupiają się natomiast na poliestrach termoplastycznych, w badanym przypadku jest to poli(tereftalan etylenu) PET oraz jego niskotopliwy kopolimer oznaczany jako LPET. Kompozytom na bazie wymienionych wyżej materiałów nadano nazwę kompozytów srPET od skrótu angielskiego wyrażenia „*self-reinforced*" rozumianego tutaj jako „samowzmocnione".



Rys. 3.1. Kompozyt SPC tworzący pokrywę dla poduszki powietrznej samochodu (Van Buren Township)

3.1. MATERIAŁY I PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Prezentowane badania koncentrują się na porównaniu właściwości dwóch typów kompozytów SPC, a w szczególności na właściwościach kompozytu srPET przeznaczonego do wtryskiwania. Materiał referencyjny stanowią płyty kompozytowe wykonane w technologii spajania na gorąco przeznaczone do termoformowania. Stosunek wagowy włókien

wzmacniających PET do osnowy z kopolimeru LPET wynosił 50/50 %. Materiał wtryskiwany stanowił natomiast granulat kompozytowy przeznaczony w dalszym etapie do wtryskiwania. Procentowy udział włókien wzmacniających PET wynosił tutaj już tylko 33%, w stosunku do osnowy z kopolimeru LPET. W obu przypadkach przygotowano próbki przeznaczone do badań mechanicznych. W przypadku kompozytowych płyt wymagało to zastosowania wykrojnika, natomiast granulat kompozytowy został ukształtowany do postaci próbek metodą wtryskiwania. W obu przypadkach geometria próbek odpowiadała wymaganiom normy ISO 527, która odnosi się do badań wytrzymałościowych w próbie statycznego rozciągania. Warunki prowadzenia procesu wtryskiwania zostały tak dobrane by zminimalizować ryzyko stopienia włókien wzmacniających. Zgodnie z zaleceniami temperatura cylindra wtryskarki nie przekraczała więc 220°C. W celu dokładniej oceny właściwości otrzymanych kompozytów, wykonane zostały dodatkowe próbki wtryskiwane w temperaturze 270°C. Podwyższenie temperatury wtryskiwania do tego poziomu pozwoliło uzyskać strukturę wypraski z całkowicie przetopionymi włóknami wzmacniającymi. Materiał ten jest więc jednorodną mieszaninę polimerów PET i LPET, której właściwości stanowią doskonały punkt odniesienia dla materiałów kompozytowych.

Właściwości mechaniczne badanych próbek oceniane były w próbie statycznego rozciągania, z zastosowaniem uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej typu INTRON 4481. Badania mechaniczne uzupełnione zostały przez analizę DMA, w trakcie której użyto reometru rotacyjnego typu AntonPaar MCR 301. Obserwacje powstałych struktur kompozytowych prowadzone były z użyciem mikroskopu optycznego NIKON Eclipse, konieczne do tego próbki przygotowywane były poprzez sprasowanie cienkich folii badanego materiału w temperaturze 200°C.

3.2. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Badania mechaniczne, których wyniki zamieszczono w tabeli 3.1, zostały przeprowadzone przy normalnych warunkach temperatury, a prędkość rozciągania dla wszystkich próbek wynosiła 10 mm/min. Dla próbek otrzymanych metodą wtryskiwania odnotowano zdecydowanie gorsze właściwości mechaniczne w porównaniu z materiałem prasowanym. Spośród próbek wtryskiwanych zarówno moduł E, jak i wytrzymałość doraźna R_m osiągnęły wyższe wartości dla próbek o strukturze całkowicie stopionej. Średnia wartość modułu E dla kilku komercyjnie dostępnych gatunków homopolimeru PET, osiąga wartość około 3 GPa. W przypadku obu typów badanych próbek wartości te są wyraźnie niższe. Pierwszym powodem jest zastosowanie jako osnowy kopolimeru LPET, stąd właściwości próbek o przegrzanych włóknach nie osiągają parametrów właściwych dla homopolimeru PET. W przypadku próbek o zachowanej strukturze kompozytowej, powodem pogorszenia właściwości może być spadek poziomu orientacji struktury włókien spowodowany relatywnie wysoką temperaturą przetwórstwa.

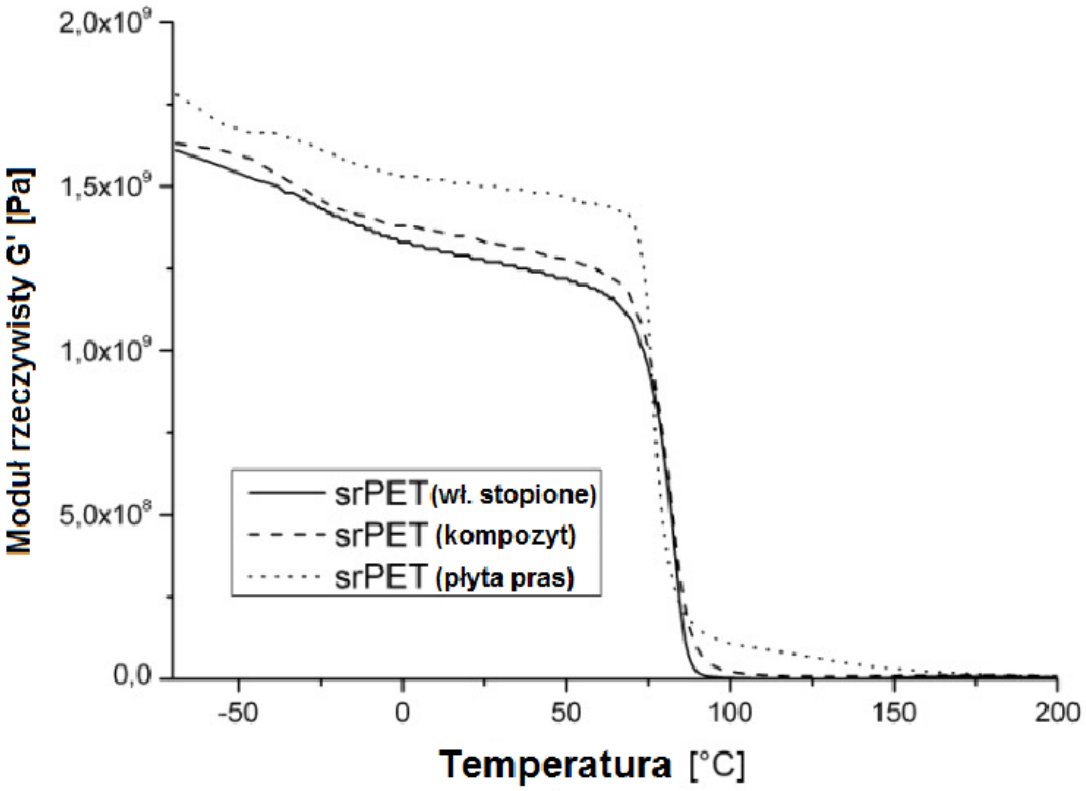
W przypadku próbek srPET wykonanych metodą spajania na gorąco, testy mechaniczne wykonano przy takich samych warunkach. Na podstawie analizy wyników badań stwierdzono

ponad dwukrotny wzrost wytrzymałości doraźnej, w stosunku do homopolimeru PET. Potwierdza to bardzo silny efekt wzmocnienia dla włókien poliestrowych o zachowanym wysokim poziomie orientacji. Nieznaczny wzrost wartości modułu E w przypadku omawianego typu kompozytów SPC może być spowodowany brakiem ukierunkowania włókien na początkowym etapie rozciągania próbki. Ponieważ kierunek ułożenia włókien i główne kierunki powstawania naprężeń nie pokrywają się, stąd włókna nie mogą przejąć głównych obciążeń wywieranych na materiał.

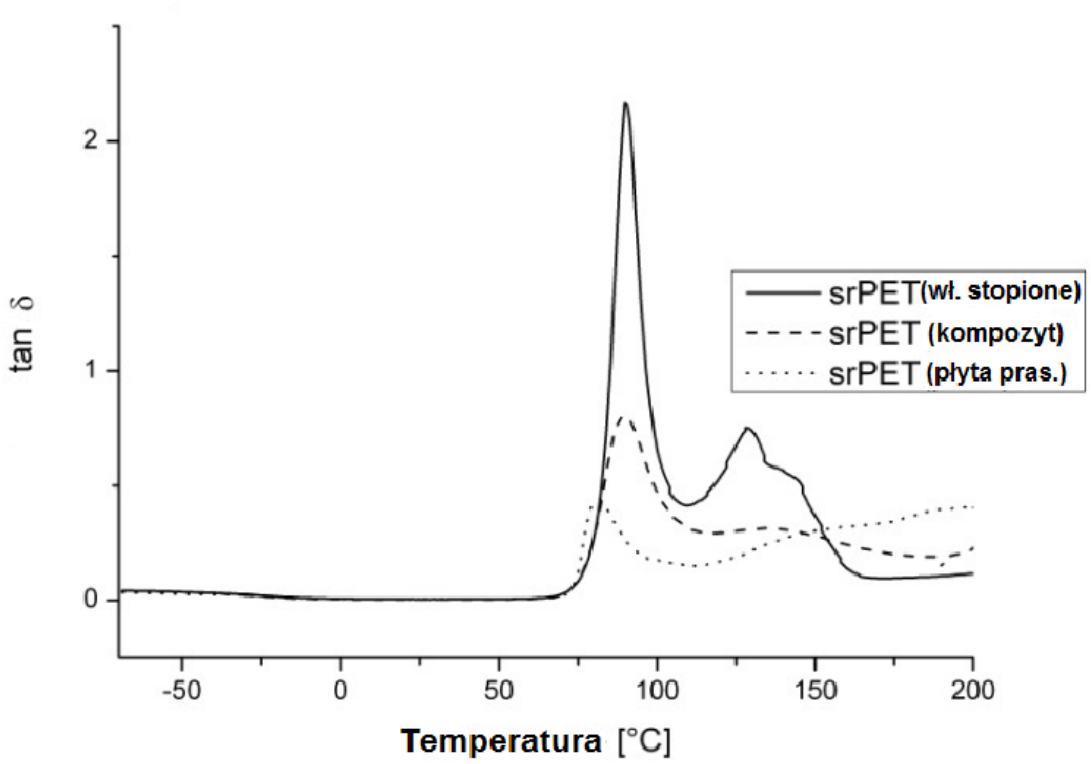
Tabela 3.1. Właściwości mechaniczne w próbie statycznego rozciągania

Typ materiału	R_m [MPa]	Moduł E [GPa]	Wydłużenie przy R_m [%]	Wydłużenie maks. [%]
srPET (mieszanina)	72,5	2,74	4	4,2
srPET (kompozyt)	54	2,4	3,1	3,4
srPET (płyta prasowana)	152	3,3	23	24

Badania termo-mechaniczne prowadzono metodą DMA. Próbki prostopadłościenne poddano odkształceniu w trybie skręcania, przy częstotliwości 1Hz i poziomie deformacji 0,01%. Prędkość nagrzewania próbki wynosiła 2°C/min, a zakres temperatury badania wynosił -70…200°C. Wyniki przeprowadzonych analiz zilustrowano na rys. 3.2 i rys. 3.3.



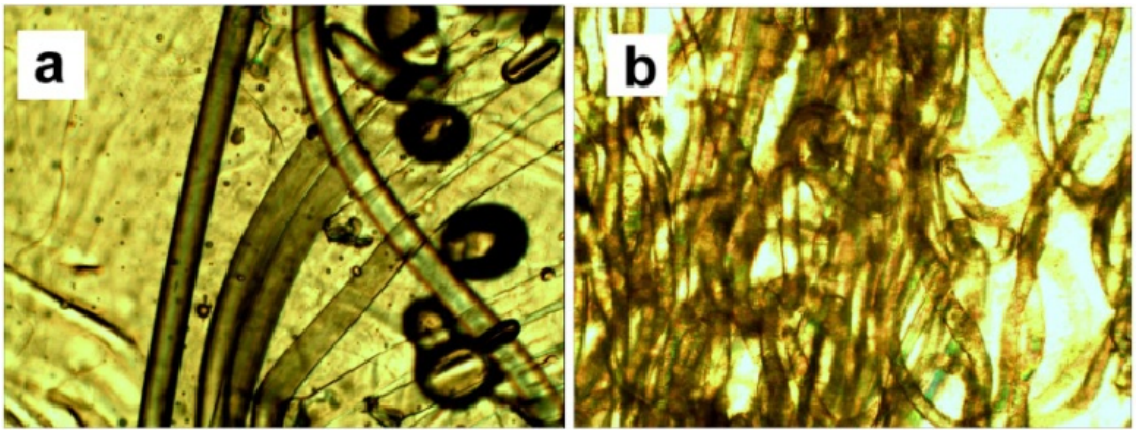
Rys. 3.2. Przebieg termogramów modułu rzeczywistego G’



Rys. 3.3 Wartości tangensa kąta stratności δ dla poszczególnych materiałów

Przebieg wartości dla modułu rzeczywistego i tan δ potwierdza wyniki testów mechanicznych. Dodatkowo przebiegi termogramów ukazują drastyczny spadek właściwości mechanicznych przy temperaturze około 80^{o}C, właściwość ta odnosi się do wszystkich badanych materiałów kompozytowych. W przypadku aplikacji w przemyśle samochodowym, wyklucza to zastosowanie materiałów srPET we wnętrzu komory silnikowej.

Na rys. 3.4 przedstawiono wyniki obserwacji mikroskopowych badanych próbek. Zaprezentowane porównanie pokazuje znaczące różnice w strukturze włókien przed i po procesie wtryskiwania. Przetwórstwo metodą wtryskiwania powoduje znaczącą degradację właściwości mechanicznych zastosowanych włókien, dzieje się to na skutek spadku orientacji włókna wywołanej relaksacją termiczną. Na proces ten wpływa głównie temperatura nagrzania układu uplastyczniającego oraz siły ścinające wywołujące dodatkowy efekt samonagrzewania.



Rys. 3.4. Włókna PET a) przed obróbką, b) po procesie wtryskiwania, powiększenie x100, mikroskop optyczny

3.3. WNIOSKI

Wyniki badań kompozytów srPET nie potwierdziły pełnej możliwości zastosowania materiałów jednopolimerowych jako alternatywy dla kompozytów wzmocnionych włóknem szklanym w przemyśle samochodowym. Głównym powodem jest utrata właściwości mechanicznych włókien poliestrowych w procesie wtryskiwania. Właściwości mechaniczne materiału wzmocnionego włóknami PET porównywalne są z wynikami uzyskiwanymi dla czystych materiałów poliestrowych. Bardziej obiecujące wyniki związane są z materiałem przygotowywanym tradycyjną metodą prasowania. Perspektywy zastosowania płyt srPET jako materiału przeznaczonego do termoformowania wydają się bardzo szerokie, szczególnie biorąc pod uwagę doskonałą relację wytrzymałości do masy i kosztów materiałowych, w stosunku do części metalowych. Zamiana elementów stalowych lub aluminiowych przez materiały SPC wydaje się więc perspektywą coraz bardziej realną.

4. ROZDZIAŁ IV

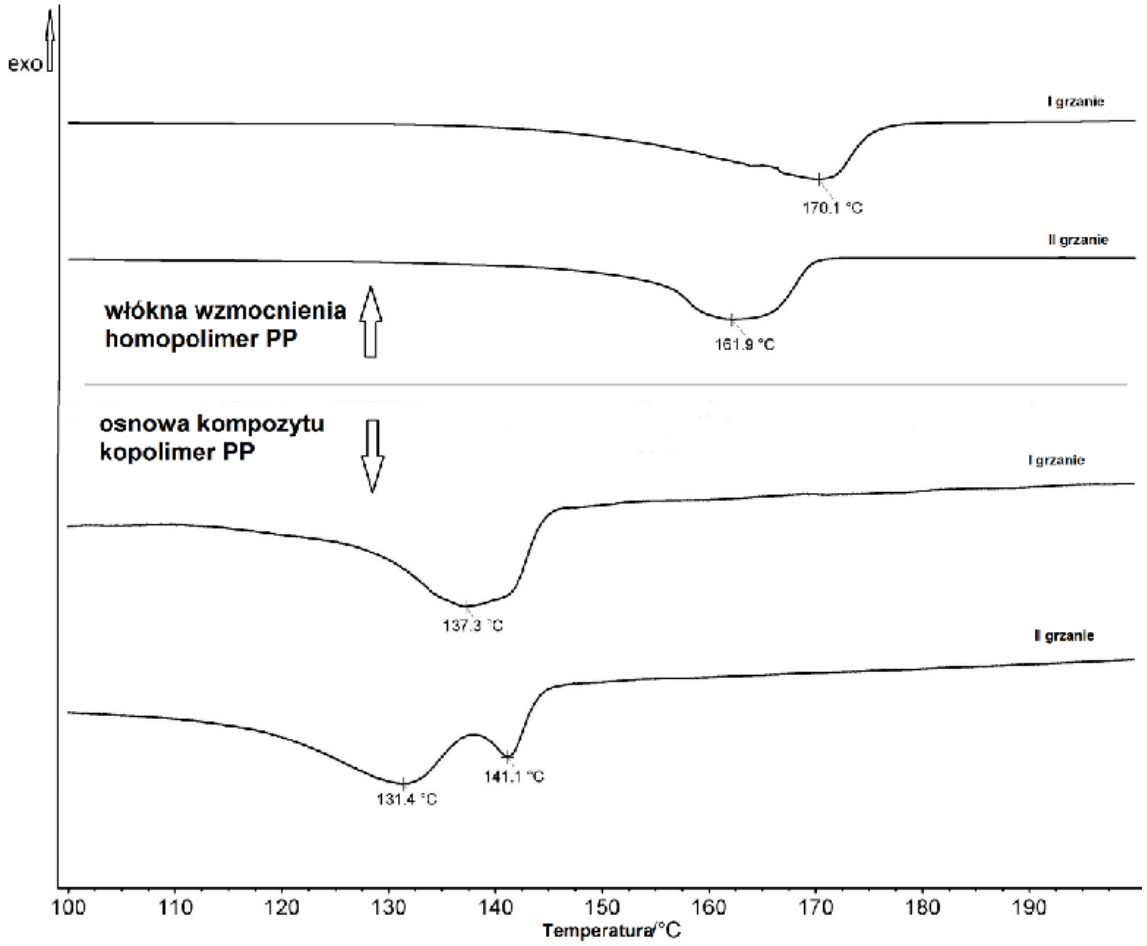
PRZYGOTOWANIE KOMPOZYTÓW JEDNOPOLIMEROWYCH METODĄ WSPÓŁWYTŁACZANIA

Szczegółowy cel prowadzonych badań polega na ustaleniu przydatności dwuetapowego procesu przetwórstwa kompozytów jednopolimerowych łączonymi technologiami wytłaczania/wtryskiwania. Praca ma dać odpowiedź na pytanie, czy najpopularniejsze techniki przetwórstwa tworzyw sztucznych, wytłaczanie będące procesem wstępnym oraz wtryskiwanie jako końcowa technologia kształtowania, mogą się okazać podstawowymi procesami obróbki materiałów jednopolimerowych. Klasyczna technologia prasowania stosowana dotychczas jako główna metoda przetwórstwa powinna zostać zastąpiona przez bardziej elastyczne i szybkobieżne metody wytwarzania elementów z materiałów jednopolimerowych. Metody prasowania ograniczają kształt produktu, wydłużają czas przetwórstwa, wymagają również zastosowania maszyn i narzędzi specjalnej konstrukcji. Większość z tych ograniczeń mogłaby być wyeliminowana poprzez stosowanie dwuetapowego procesu wytłaczania/wtryskiwania. Zagadnienia obejmujące opis właściwości stosowanych materiałów oraz ich parametrów przetwórstwa są zasadniczym tematem prezentowanej pracy.

4.1. PRZYGOTOWANIE MATERIAŁU

Materiały

Granulat kompozytowy przygotowano z włókien polipropylenowych oraz kopolimeru polipropylenu o niskiej temperaturze topnienia. Materiał włókien stanowił homopolimer polipropylenu uformowany do postaci multifilamentu, dostawcą materiału była firma STRADOM S.A. (Częstochowa, Polska), wartość wskaźnika MFI zastosowanego polipropylenu wyniosła 42 g/10 min (230°C; 2,16 kg). Testy przeprowadzone metodą DSC (rys. 4.1) wyznaczyły temperaturę topnienia włókien na 170°C w pierwszym etapie grzania, drugi etap ustalił pik topienia na poziomie 162°C, różnica temperatury pomiędzy kolejnymi etapami badania powodowana jest wysokim poziomem zorientowania struktury włókien. Materiał osnowy stanowił randomiczny kopolimer polipropylenu LUMICENE wyprodukowany przez firmę TOTAL Petrochemicals, wskaźnik MFI=60 g/10 min (230°C; 2,16 kg), punkt topienia wyznaczony metodą DSC wyniósł 137°C, w trakcie drugiego etapu topienia na piku topienia pojawiły się dwa maksima, co potwierdza dwukomponentową strukturę materiału osnowy.

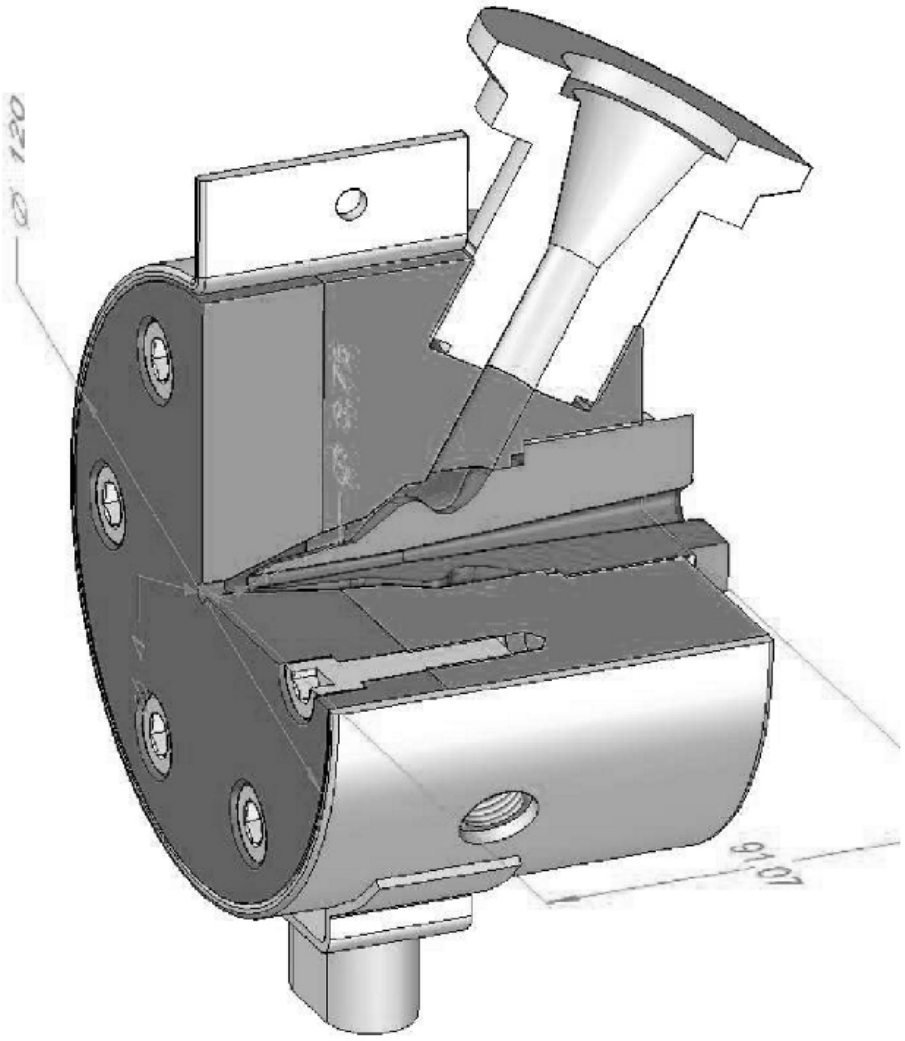


Rys. 4.1. Termogramy DSC dla włókien wzmocnienia i osnowy kompozytu

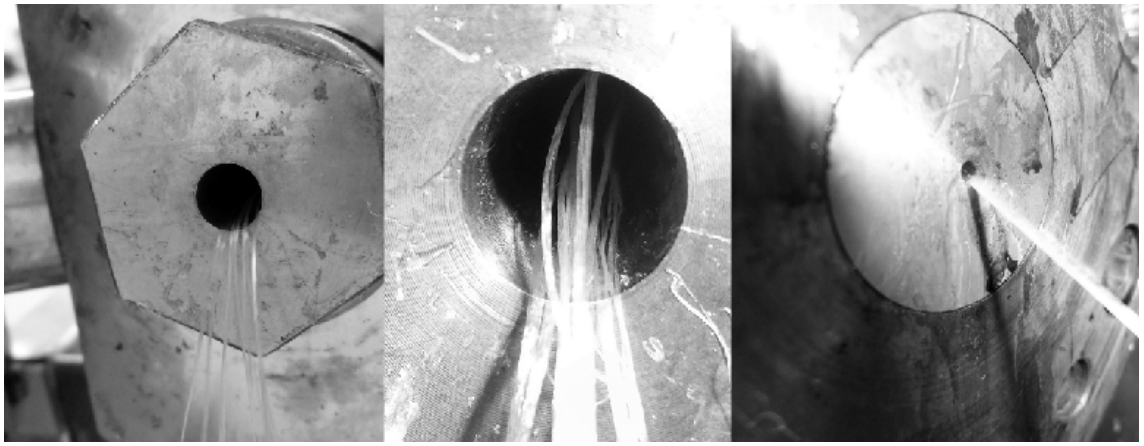
Przygotowanie próbek

Proces współwytłaczania

Proces współwytłaczania włókien przeprowadzono przy zastosowaniu głowicy kątowej (rys. 4.2). Parametry procesu zostały dostosowane tak, by zapewnić najlepszą penetrację włókien przez osnowę oraz tak, by włókna nie uległy przegrzaniu lub połamaniu. Proces wytłaczania oraz widok wytłoczyny dla materiału srPP/5% widoczny jest na rys. 4.3. Próbny proces współwytłaczania prowadzono przy relatywnie niskiej zawartości włókien, ponieważ głównym celem tego etapu była ocena prawidłowości konstrukcji i konfiguracji linii produkcyjnej oraz dobór najlepszych parametrów temperaturowych i maszynowych wynikających z analizy przetwarzanych materiałów. Niska zawartość włókien PP pozwoliła wyeliminować problemy często towarzyszące procesom współwytłaczania, jak niestabilności w przepływie polimeru, niszczenie włókien, itd.



Rys. 4.2. Głowica kątowa stosowana w przygotowywaniu materiału kompozytowego



Rys. 4.3 Otwór wlotowy głowicy z widocznymi włóknami (lewo, środek) oraz wylot kanału głowicy (prawo)

Kolejny etap wiązał się produkcją materiału srPP/40% o największej możliwej zawartości włókien wzmocnienia. W trakcie testów wstępnych głowica zasilana był przędzą zawierającą 24 pojedyncze włókna natomiast najgrubsza przędza zawierała 460 pojedynczych włókien. Wyposażenie oraz ogólny schemat linii wytłaczarskiej nie uległo zmianie. Zawartość procentowa włókien została oszacowana na 40% wagowo. W celu przyspieszenia wydajności procesu zwiększono prędkość ślimaka wytłaczarki, jednak z powodu problemów ze stabilnością procesu, która wynikała z dużej objętości włókien, musiała zostać obniżona lepkość osnowy, tak by zapewnić lepszą zwilżalność włókien. W tym celu podniesiona została temperatura procesu. Kluczem do stabilizacji procesu okazało się również skrócenie czasu przebywania włókien w obrębie głowicy.

Wytłoczyna opuszczająca głowicę chłodzona była w kąpieli wodnej, następnie nawijana na walcową szpulę i granulowano (w granulatorze frezowym). Kolejnym etapem było kształtowanie wyprasek metodą wtryskiwania. W celu dokładniejszego zbadania wpływu zawartości włókien na właściwości kompozytu seria próbek o srPP/20% została wyprodukowana tą samą metodą, jednak tym razem przędza wprowadzana do osnowy zawierała 230 pojedynczych włókien. Zestawienie parametrów procesu dla wszystkich produkowanych materiałów zaprezentowano w tabeli 4.1.

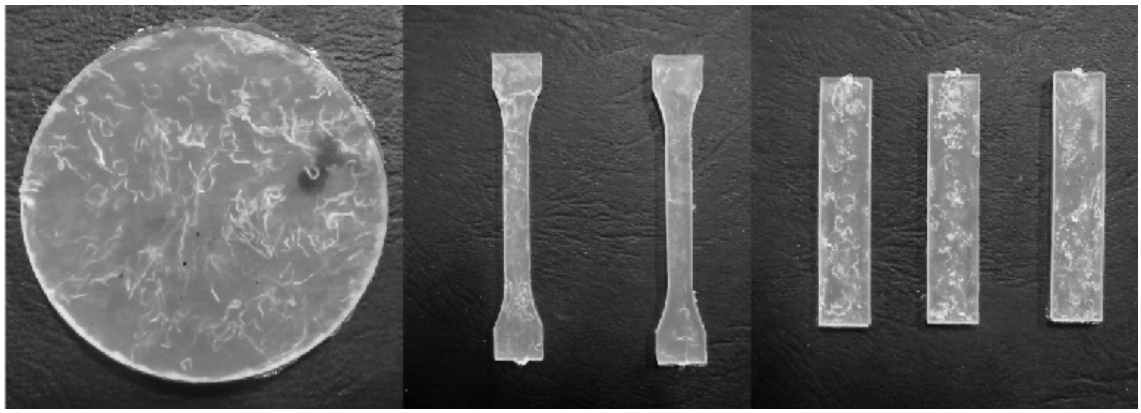
Tabela 4.1. Parametry procesu współwytłaczania

Materiał	Głowica (°C)	Strefa 4 (°C)	Strefa 3 (°C)	Strefa 2 (°C)	Strefa 1 (°C)	Prędk. ślimaka (obr/min)
srPP/5%[a]	150	155	155	150	145	15
srPP/20%	155	160	160	150	145	35
srPP/40%	155	160	160	150	145	35

[a]zawartość wagowa włókien polipropylenowych

Wtryskiwanie

Wstępne próby wtryskiwania prowadzono na materiale srPP/5% o małej zawartości włókien wzmocnienia. Zastosowana maszyna to wtryskarka tłokowa w układzie pionowym. Temperatura cylindra wynosiła 155°C, a temperatura formy 80°C. W przypadku otrzymanych próbek, problem związany z przegrzewaniem się włókien został rozwiązany, co widoczne jest na otrzymanych próbkach (rys. 4.4). Pozostałe właściwości dotyczące korelacji na linii włókno-osnowa widoczne są na fotografiach mikroskopowych SEM. Widok przełomu próbki pozwala dostrzec dużą ilość włókien oraz pozostałe po ich wyrwaniu otwory. W omawianym przypadku może to świadczyć o nadal wysokich właściwościach mechanicznych włókien.



Rys. 4.4. Próbki wtryskiwane, srPP/5%

3.2. METODYKA BADAŃ

Celem uzyskania pełnej charakterystyki materiałowej, obejmującej właściwości fizyczne, mechaniczne oraz strukturę otrzymanych próbek, wykonano następujące badania:
- Elektronowa mikroskopia skaningowa (SEM);
- Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC);
- Dynamiczna analiza mechaniczna (DMA);
- Testy mechaniczne przy statycznym rozciąganiu.

Obserwacje SEM prowadzone były celem oceny morfologii próbek srPP, szczególnie pod kątem obecności włókien wzmacniających, jak również ich dystrybucji oraz ilości. Ponieważ głównym celem obserwacji jest przekrój poprzeczny próbki, dlatego dla uzyskania kruchego przełomu próbka została schłodzona w ciekłym azocie, a następnie złamana tak, by umożliwić wgląd w strukturę materiału. Badania prowadzono na mikroskopie Zeiss Ultra Plus Field Emission SEM, urządzenie umożliwiało obserwację próbek nieprzewodzących, dlatego przygotowane przełomy nie były napylane, dla wszystkich próbek napięcie przyspieszające wynosiło 2 kV.

Analizę DSC stosowano w ocenie właściwości termicznych badanych próbek, a także ich składu. Metoda ta pozwalała ocenić poziom relaksacji wynikający z obniżającego się punktu maksimum topienia. Badania prowadzono na aparacie DSC firmy Netzsch 204 F1 Phoenix, przy następujących warunkach: szybkość grania/chłodzenia= 10°C/min, atmosfera ochronna azotu (natężenie przepływu 20 ml/min), średnia masa próbki wynosiła 5 mg.

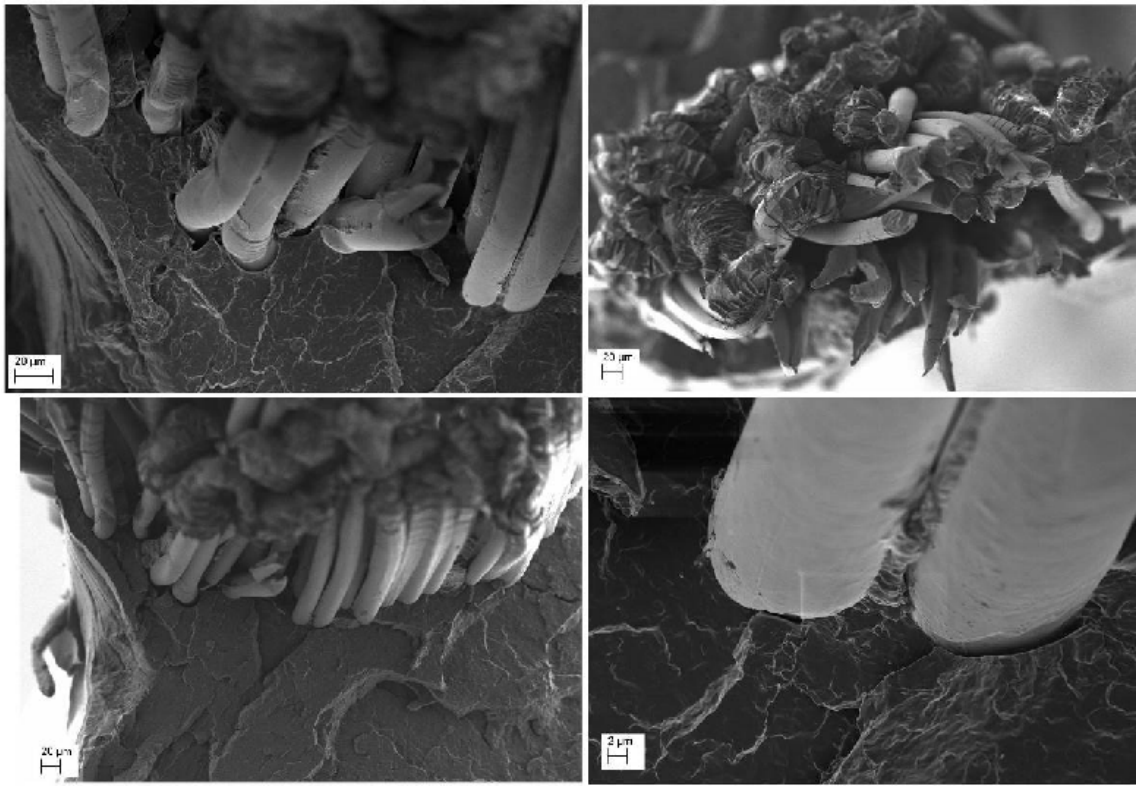
Analizę DMA prowadzono na aparacie firmy Anton Paar MCR 301, próbki prostopadłościenne mocowane były w szczękach układu ścinającego. Pomiar prowadzono przy następujących warunkach: częstotliwość odkształcenia = 1 Hz, amplituda odkształcenia = 0,01 %, zakres temperatury prowadzenia pomiaru -50°C…120°C, a szybkość grzania 2°C/min.

Właściwości mechaniczne badano w próbie statycznego rozciągania na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej typu Zwick/Roell Z02, zgodnie z wymaganiami normy ISO 527, przy prędkości rozciągania 10 mm/min. Wyniki testów zestawione w tabelach są średnią z 10 pomiarów.

4.3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Granulat srPP

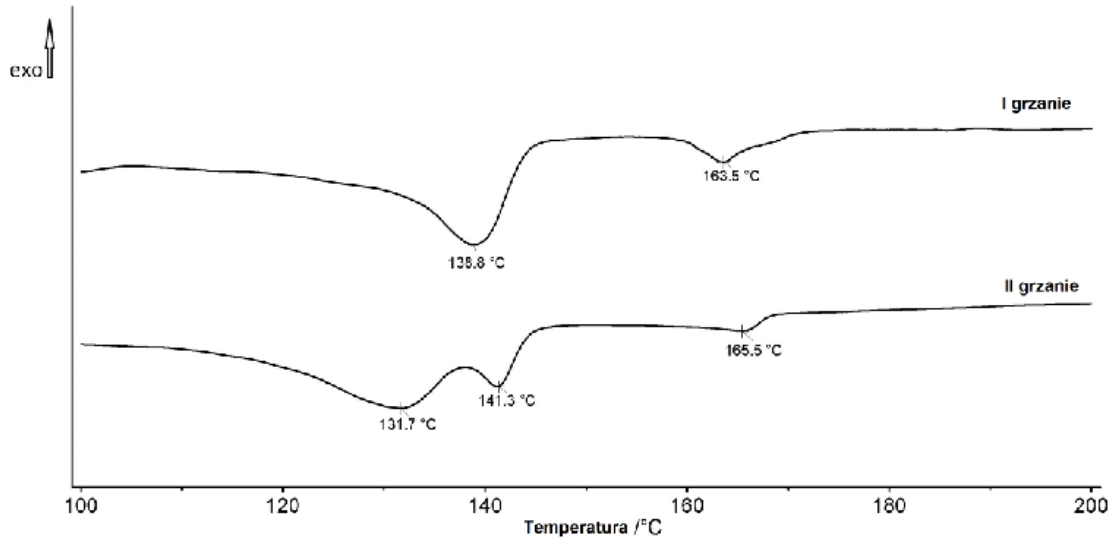
Procedura produkcji granulatu srPP nie uwzględniała dodatkowej orientacji otrzymanej wytłoczyny. Wzrost właściwości mechanicznych otrzymanych materiałów wynikać miał z początkowego stanu wzmocnienia włókien, który musiał być osłabiony w trakcie dwuetapowego cyklu wytłaczania/wtryskiwania. Zatem prezentowana metoda nie jest rozwiązaniem najlepszym pod kątem uzyskania maksimum właściwości mechanicznych dla materiału kompozytowego. Jednak ze względu na prostotę i możliwość zastosowania standardowego osprzętu przetwórczego jest ona najprostsza do wdrożenia. Obrazy SEM granulatu srPP przedstawiono na rys. 4.5, widoczna jest na nich powierzchnia styku włókien PP oraz osnowy. Fotografie potwierdzają duży poziom impregnacji włókien, jednak obrazy potwierdzają niski poziom adhezji obu materiałów.



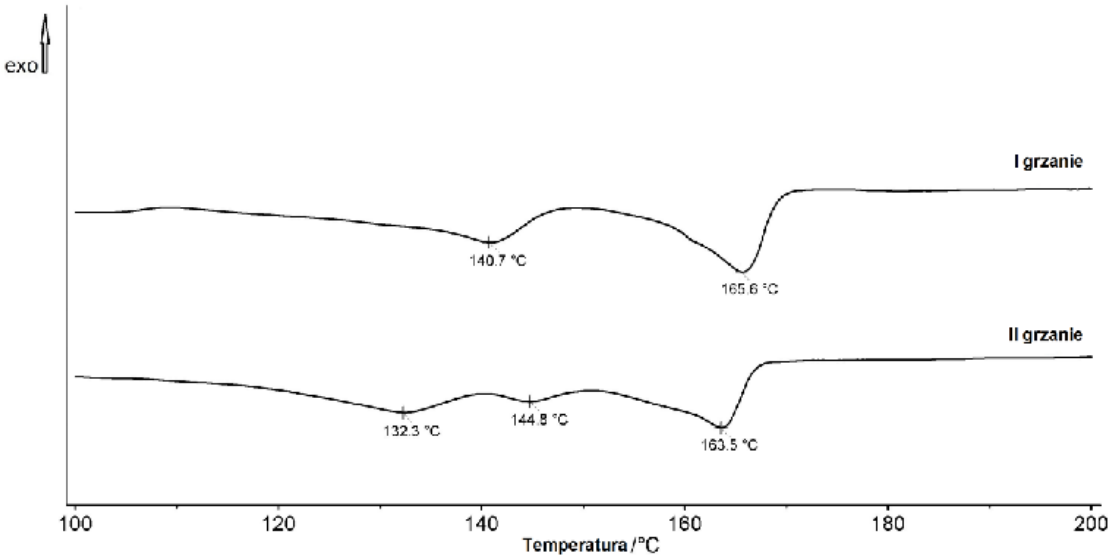
Rys. 4.5. Obrazy SEM granulatu kompozytowego, srPP/5%

Wyniki analizy DSC dla próbek współwytłaczanych srPP/5% oraz srPP/40% przedstawiono za pomocą termogramów odpowiednio na rys. 4.6 i rys. 4.7. Sygnał DSC dla pierwszego grzania

pokazuje maksimum piku topienia kopolimeru osnowy na poziomie 138°C, drugie maksimum przy 163°C to punkt topienia włókien PP. Wykresy drugiego grzania potwierdzają dwuskładnikową strukturę otrzymanego kompozytu, występujące tutaj trzecie maksimum piku związane jest z dwukomponentową strukturą łańcucha kopolimeru osnowy. Porównując termogramy topienia próbek zawierających 5% i 40% włókien PP, można z łatwością dostrzec, że entalpia topienia włókien osnowy zwiększa się dla materiału srPP/40%, co można potraktować jako dowód wzrostu ilości fazy włóknistej w kompozycie.



Rys. 4.6. Termogram DSC granulatu srPP/5%



Rys. 4.7. Termogram DSC granulatu srPP/40%

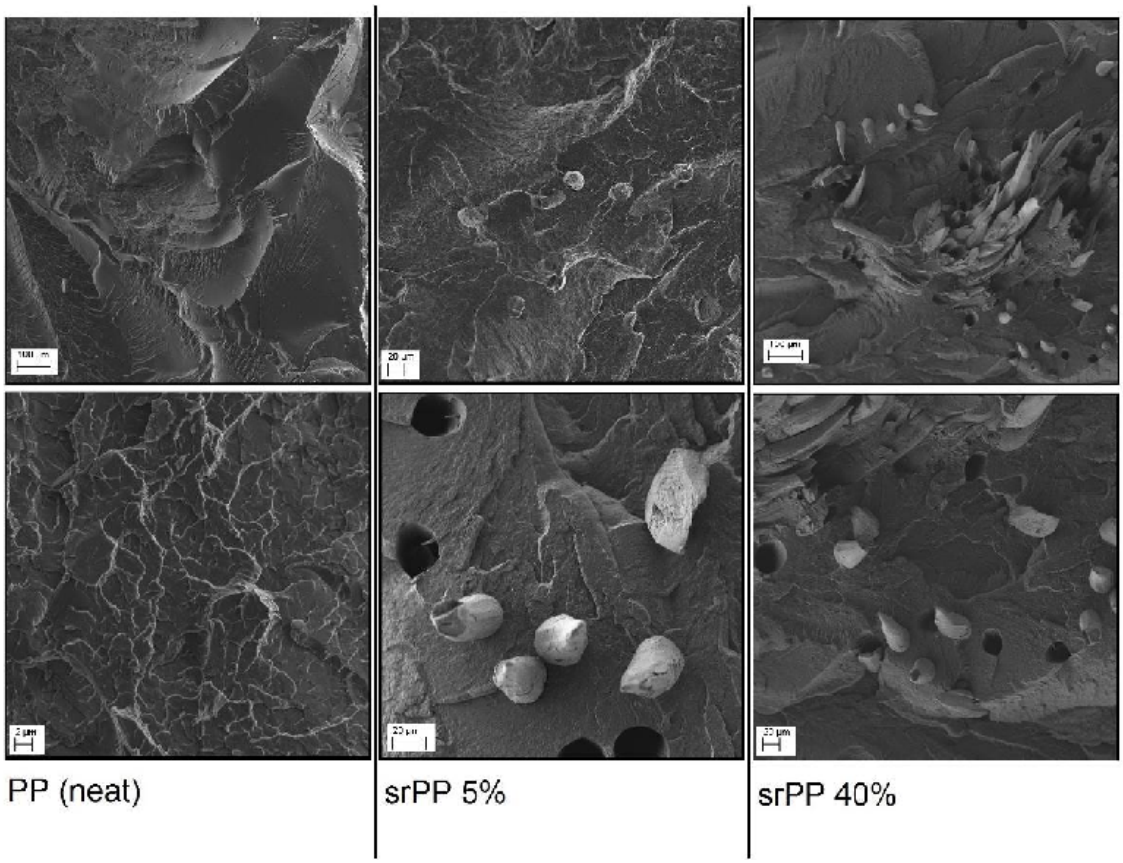
W przypadku omawianej metody jako alternatywę dla proponowanego rozwiązania można przytoczyć metodę stosowaną przez grupę badawczą profesora S. Fakirova. W serii artykułów [31, 54-58] prezentuje on wyniki prac dla szerokiego spectrum materiałów. Technologia ta zakłada zastosowanie dwukomponentowej mieszaniny polimerowej w procesie wytłaczania, która w kolejnym etapie poddana jest rozciąganiu, gdzie w systemie podgrzewanych rolek materiał uzyskuje strukturę zorientowaną. Proces ten może być zakończony poprzez granulację otrzymanej wytłoczyny lub nawinięcie jej na szpule. Proces kształtowania odbywać się może dzięki temu poprzez tradycyjne prasowanie lub wtryskiwanie. Metoda ta pozwala na znaczące podniesienie właściwości mechanicznych kompozytu, jednakże materiały stosowane w trakcie przetwórstwa nie spełniają koncepcji kompozytów jednopolimerowych. Są to bowiem, między innymi, następujące pary: PP/PET; PE;PET lub PE/PA6. Być może jednak zastosowanie tej metody w przygotowaniu materiałów jednopolimerowych może być tematem dalszych badań.

Próbki wtryskiwane srPP

Zastosowanie granulatu kompozytowego w celu kształtowania metodą wtryskiwania jest najbardziej pożądaną formą przetwórstwa kompozytów jednopolimerowych. Metoda prezentowana w pracy umożliwia produkcję granulatu z kompozytów jednopolimerowych. Analiza literatury pozwoliła znaleźć prace, gdzie podejście autorów do produkcji kompozytów jednopolimerowych metodą wtryskiwania jest zupełnie odmienne. Szereg prac [45, 59] z tego zakresu przytacza kilka przykładów. Pierwsza metoda zaproponowana przez Kmetty'ego, sugeruje przygotowanie materiału poprzez fragmentację płyt otrzymanych metodą prasowania. Wtryskiwanie zostało zastosowane jako końcowa metoda kształtowania, druga metoda opisana przez Wang'a, zakłada umieszczenie tkaniny wzmacniającej we wnętrzu formy wtryskowej, tak by osnowa polimerowa zatryskiwała włókna wzmacniające. W obu wspomnianych metodach udało się uzyskać widoczny efekt wzmocnienia, jednak sposób przygotowania materiału do badań był czaso- i energochłonny, zwłaszcza w porównaniu do prezentowanej metody.

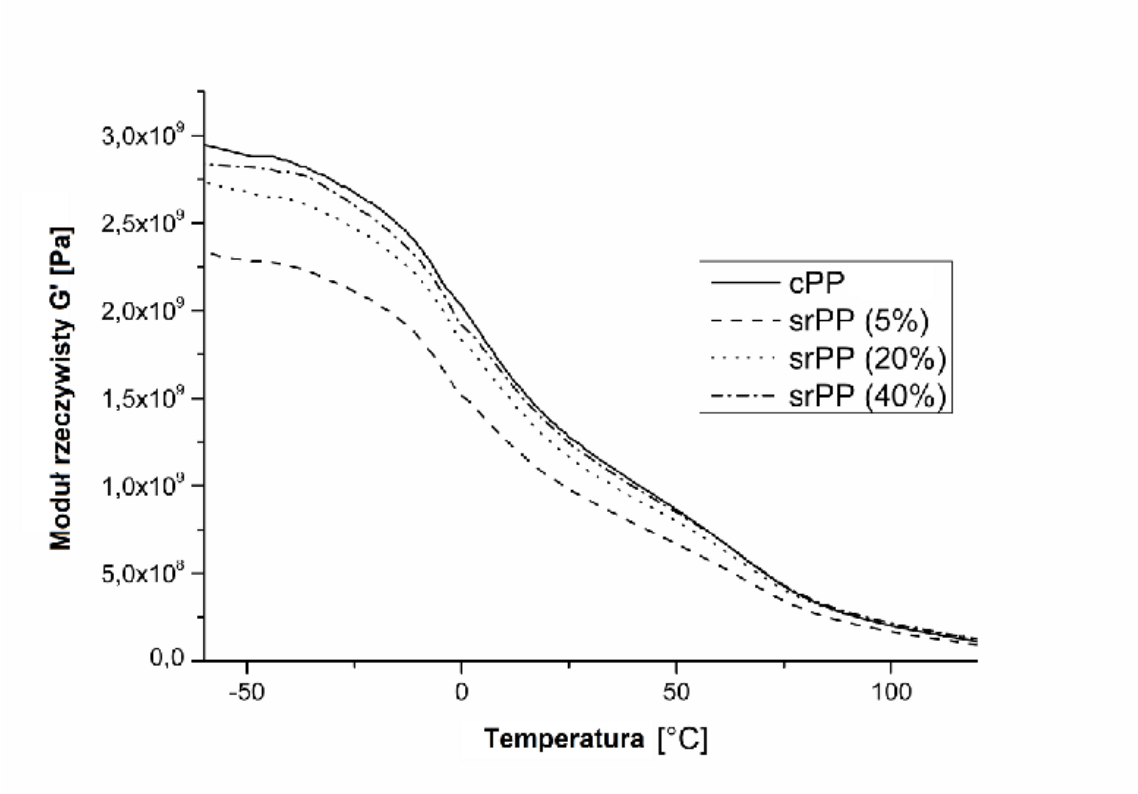
Na rys. 4.8 przedstawiono porównanie obrazów SEM dla czystego PP, próbki srPP5% oraz srPP/40%. Próbki przygotowano z próbek wiosełkowych. Przełom próbki srPP/5% pokazuje pewną niewielką ilość włókien wzmacniających, struktura materiału pozostaje więc dwuskładnikowa, z zachowaniem bardzo wyraźnej granicy faz włókno-osnowa. Złamanie próbki spowodowało kruche pęknięcie osnowy z kopolimeru. Widoczne na przełomie włókna, zostały w dużej ilości wyrwane z osnowy, tworząc bardzo regularne otwory, co sugeruje dość niski poziom adhezji obu materiałów. Powierzchnia włókien nie została nadtopiona. W przypadku próbek srPP/40% zauważalna jest duża skłonność do aglomeracji włókien, co w przypadku materiału srPP/5% nie było widoczne. Obserwowana koncentracja włókien ma z pewnością negatywny wpływ na właściwości mechaniczne materiału. Brak właściwej dystrybucji w wielu przypadkach może spowodować nawet osłabienie właściwości mechanicznych, co zaobserwowano w przypadku kilku innych prac badawczych [45, 59]. Dla

większości uzyskanych zdjęć SEM, potwierdza się występowanie wyraźnej granicy faz osnowa-włókno nawet w przypadkach kiedy widoczna jest wyraźna deformacja włókien [59].

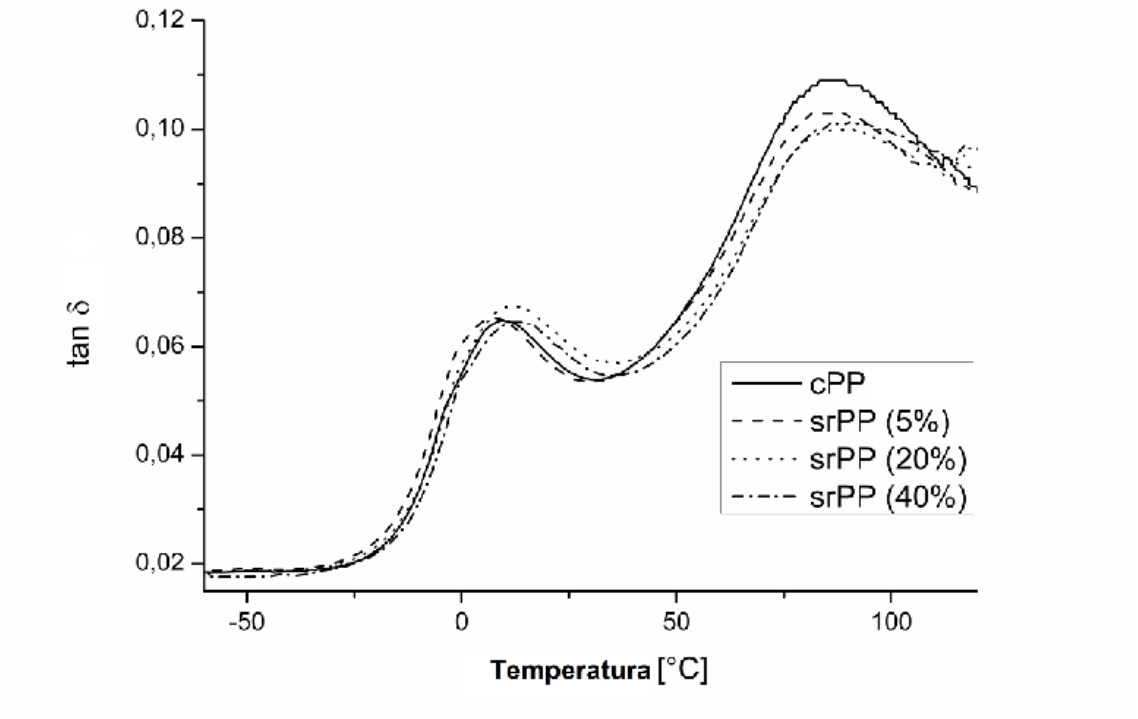


Rys. 4.8. Obrazy SEM próbek wtryskiwanych osnowa PP (z lewej), próbka srPP/5% (na środku), próbka srPP/40% (po prawej)

Analiza DMA przeprowadzona na próbkach wtryskiwanych pozwoliła wyznaczyć przebieg termogramów modułu rzeczywistego oraz tangensa kata stratności δ. Wykresy modułu rzeczywistego widoczne na rys. 4.9 pokrywają zakres temperatury pomiaru od -60°C do 120°C. Sztywność próbek wykonanych z „czystego" materiału osnowy, okazała się najwyższa, co mogłoby sugerować brak efektu wzmocnienia. Najniższe wartości modułu G' zarejestrowano dla materiału srPP/5% z niską zawartością włókien wzmocnienia. Wykresy dla próbek srPP/20% oraz srPP/40% wykazują przebieg bardzo zbliżony do „czystych" próbek referencyjnych. Analiza wykresów tan δ (rys. 4.10) ujawnia pewne wahania temperatury zeszklenia T_g, jednak są one zasadniczo pomijalne szczególnie biorąc pod uwagę brak zmian w poziomie tłumienności dla wszystkich próbek.



Rys. 4.9. Wykresy modułu rzeczywistego próbek wtryskiwanych

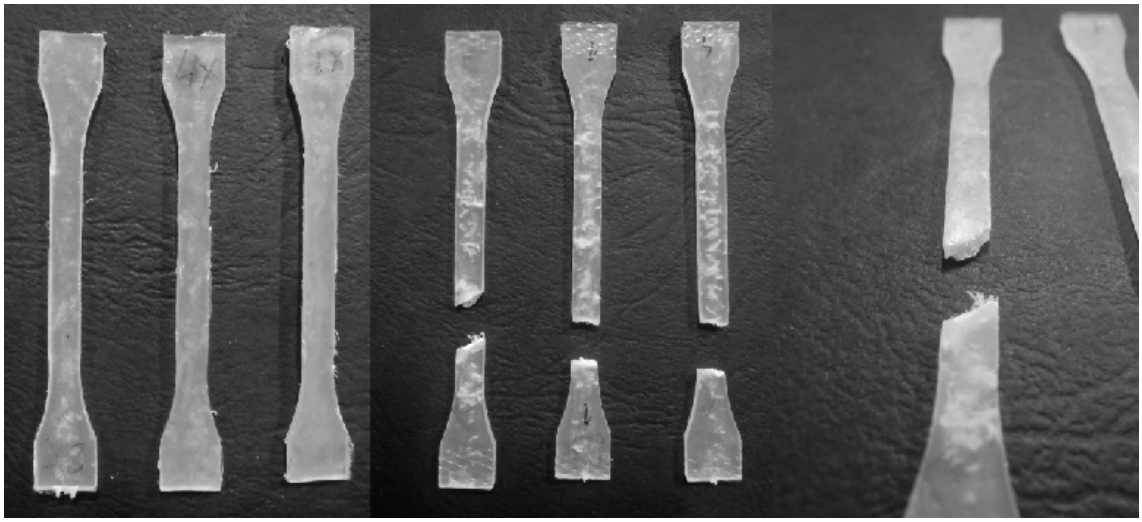


Rys. 4.10. Przebiegi tan δ dla próbek wtryskiwanych

Właściwości mechaniczne próbek wtryskiwanych zbadano w próbie statycznego rozciągania. Wyniki testów zebrano w formie tabeli modułu E, wytrzymałości doraźnej R_m, wydłużenia przy R_m oraz wydłużenia maksymalnego. Wyniki porównano z wartościami uzyskanymi dla osnowy materiału. Jak już wcześniej opisano przygotowano 3 rodzaje próbek kompozytowych: srPP/5%, srPP/20% oraz srPP/40% z maksymalną ilością napełniacza. Wygląd próbek otrzymanych w procesie wtryskiwania pokazano na rys. 4.11 i 4.12, Zaprezentowane są tam próbki z największą i najmniejszą zawartością włókien. Średnie wartości wyników badań zestawiono w tabeli 4.2.



Rys. 4.11. Próbki srPP/5% przygotowane do testu (z lewej) oraz po badaniach mechanicznych (w środku i po prawej)



Rys. 4.12. Próbki srPP/40% przygotowane do testu (z lewej) oraz po badaniach mechanicznych (w środku i po prawej)

Tabela 4.2. Wyniki testów mechanicznych dla próbek srPP

Materiał	Moduł E (MPa)	Wytrzymałość R_m (MPa)	Wydł. przy R_m (%)	Wydł. maks. (%)
PP[a]	1307 ± 22	27 ± 0.2	21 ± 0.5	450 ± 120
srPP/5%	896 ± 85	27 ± 1.4	20 ± 2.1	23 ± 3.3
srPP/20%	1470 ± 45	30 ± 0.9	9.2 ± 1.0	13.3 ± 3.0
srPP/40%	1517 ± 35	30 ± 0.7	7.9 ± 0.9	9.6 ± 1.6

[a]osnowa kopolimer PP

Wyniki uzyskane dla próbek srPP/5% świadczą o osłabieniu materiału. Wytrzymałość doraźna pozostała na zbliżonym poziomie do osnowy, jednak moduł E uległ znacznemu pogorszeniu. Tak niskie właściwości uzyskane dla materiału o niskiej zawartości włókien potwierdzają wcześniejsze przypuszczenia iż mała ilość dobrze rozproszonych włókien stanowi mikro-wtrącenia w materiale, osłabiając jego właściwości.

Wyniki uzyskane dla próbek o wyższej zawartości napełniacza włóknistego kształtują się na bardzo podobnym poziomie dla obu próbek srPP/20% i srPP/40%. Wyniki uzyskanych badań potwierdzają skuteczność stosowanej techniki. Wzrostu wytrzymałości doraźnej nie odnosi się tylko do porównania z materiałem najsłabszym srPP/5%. W porównaniu z materiałem referencyjnym (osnowa PP) badane kompozyty wykazują wzrost o 11% w przypadku wytrzymałości R_m. Zwiększenie wytrzymałości związane jest ze wzrostem zawartości napełniacza. Odnosi się to również do zmian modułu E, gdzie różnice sięgają 15%. Pozytywne zmiany w wartości modułu i wytrzymałości wiążą się jednak ze zjawiskiem spadku wydłużenia. Próbki srPP/5% wykazują wydłużenie 20%, podobne do czystej osnowy. Jednak zwiększanie zawartości włókien powoduje znaczący spadek wydłużenia do 8% dla próbek srPP/40%.

Prezentowane wyniki badań wtryskiwanych kompozytów srPP potwierdzają efekt wzmocnienia kompozytów włóknami PP. Jednakże w porównaniu z właściwościami mechanicznymi klasycznie wytwarzanych materiałów jednopolimerowych, zwiększenie wytrzymałości materiałów wtryskiwanych jest znikome. Przypuszczalnym powodem może być nierównomierne rozprowadzenie włókien wzmacniających w osnowie, po procesie wtryskiwania, co można zaobserwować w postaci aglomeratów. Powodem tego zjawiska może być zastosowanie punktowej przewężki w konstrukcji zastosowanej formy wtryskowej, co spowodowało powstanie znacznych naprężeń ścinających w trakcie procesu. Powstawanie tego typu aglomeratów można traktować jako inicjowanie wewnętrznych karbów, które negatywnie wpływają na wytrzymałość otrzymanego materiału. Drugim zagadnieniem wyjaśniającym małe zmiany właściwości mechanicznych badanych

kompozytów, jest mała różnica w zakresie temperatury topienia osnowy i wzmocnienia. Prowadzi to w oczywisty sposób to termicznej degradacji właściwości orientowanych włókien, pomimo że włókna wzmacniające występują w kompozycie w stanie niemal nienaruszonym, bez widocznych zmian kształtu lub średnicy powodowanych ewentualnym przetopieniem.

Wzrost właściwości mechanicznych obserwowany był w licznych pracach naukowych prezentujących kilka odmiennych metodologii sporządzania kompozytów [45,59]. Zagadnienia te zostały również omówione w artykułach przeglądowych [60, 61]. Pomijając różną metodologię wytwarzania materiałów jednopolimerowych metodą wtryskiwania, w dotychczas opisywanych pracach poziom wzmocnienia materiału nie okazywał się wysoki. W żadnej z przytaczanych cech materiałowych, takich jak: moduł E, wytrzymałość doraźna lub wydłużenie, nie uległy polepszeniu o więcej niż 40%. Dokładna analiza wyników badań pozwala jednak na stwierdzenie, że wyniki statycznego testu na rozciąganie nie pozwalają na prawidłową i pełną ocenę cech wytrzymałościowych badanych materiałów. Bardziej użyteczne wyniki można uzyskać z przeprowadzonych testów dynamicznych, takich jak testy udarnościowe [32, 45, 62]. Okazuje się wtedy, że wzrost właściwości kompozytów jednopolimerowych jest bardziej widoczny.

4.4. WNIOSKI

Osnowa z kopolimeru oraz homopolimer polipropylenu zostały zastosowane w produkcji granulatu metodą współwytłaczania. Ponieważ w trakcie procesu współwytłaczania materiał poddawany był przemianom fazowym oraz wpływowi wysokiej temperatury i ciśnienia, dlatego charakterystyka fizyczna i morfologia niezbędna była do oceny właściwości włókien, oraz samego kompozytu. Analiza DMA prowadzona przed testami mechanicznymi wykazała spadek sztywności materiału dla wszystkich badanych próbek, sugerowała jednak, że właściwości mechaniczne wzrastają przy wzroście zawartości włókien. Wyniki testów mechanicznych można uznać za satysfakcjonujące. W przypadku próbek kompozytowych o zawartości włókien 40% wytrzymałość doraźna sięga 30 MPa, co jest wynikiem 11% wyższym od materiału osnowy, w tym czasie moduł E wzrasta do 1,5 GPa, co stanowi wzrost o 15%. Kompozyt o zawartości włókien 20%, wykazuje właściwości bardzo zbliżone do materiału o maksymalnej zawartości włókien.

Planowane są dalsze prace związane są z zastosowaniem technologii wtryskiwania jako podstawowej techniki kształtowania materiałów jednopolimerowych. W celu zwiększenia zakresu stosowanej temperatury przetwarzania tego rodzaju kompozytów, zastosowane zostaną materiały innego typu. Termoplastyczne poliestry wydają się być materiałami najbardziej obiecującymi. Duża grupa materiałów z tej rodziny charakteryzuje się szerokim zakresem temperatury topnienia, co pozwoli wyeliminować problem relaksacji włókien polimerowych przy wysokiej temperaturze przetwarzania.

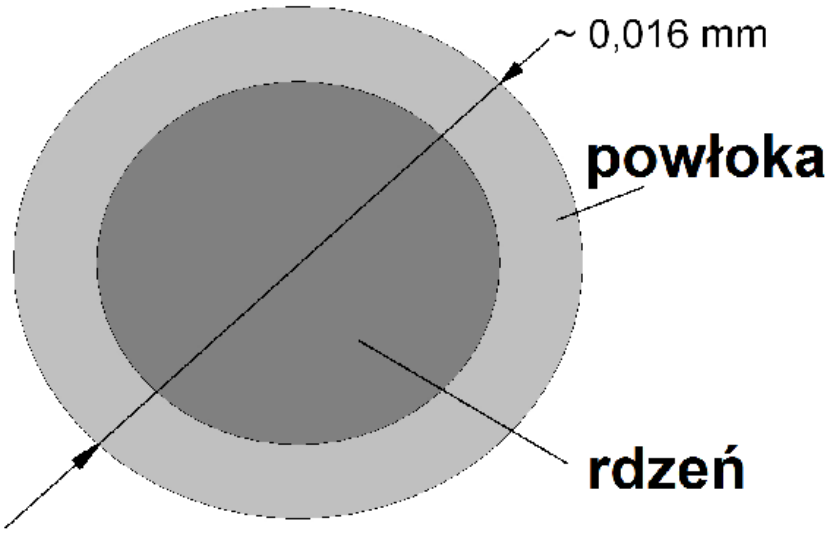
5. ROZDZIAŁ V

ROZWÓJ I CHARAKTERYSTYKA KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ WTRYSKIWANIA Z WŁÓKIEN DWUKOMPONENTOWYCH

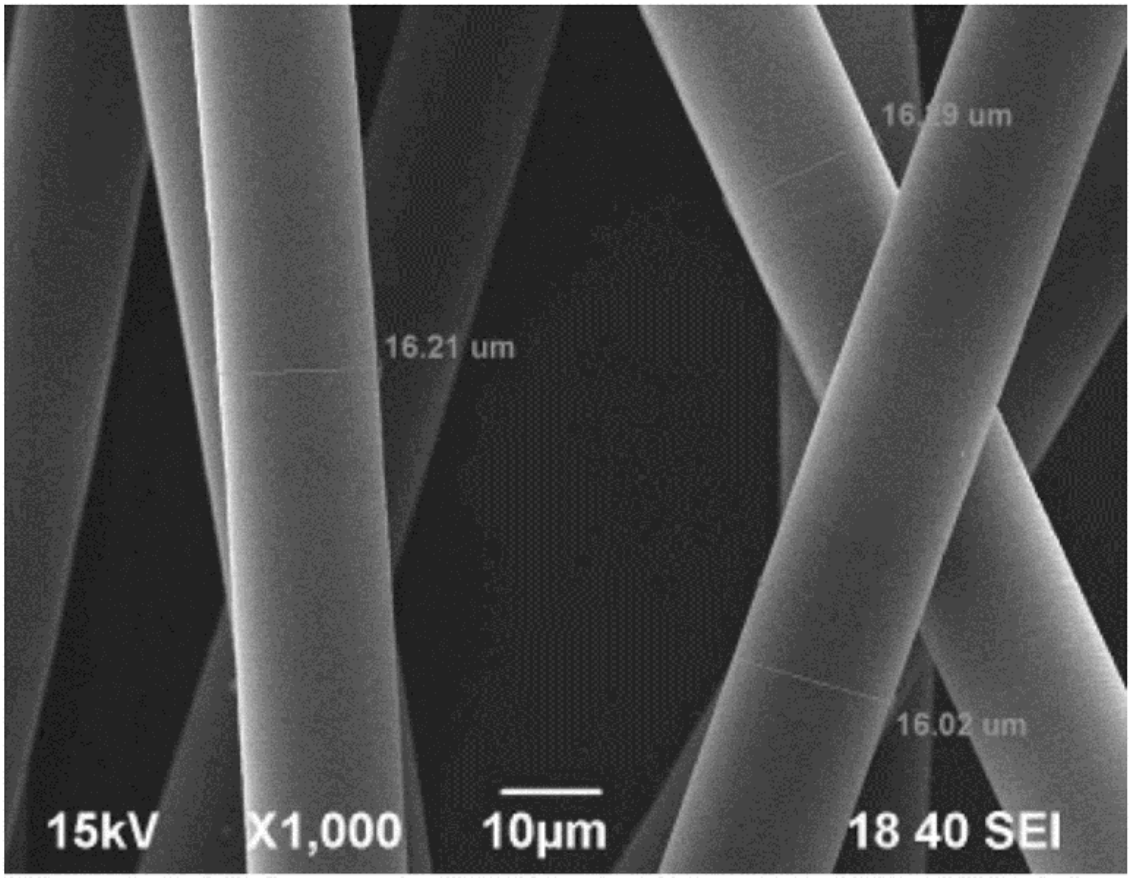
Badania przedstawione w prezentowanej pracy opisują nową koncepcję zastosowania dwukomponentowych włókien jako materiału bazowego, w produkcji kompozytów jednopolimerowych [44,63]. Proces wytwarzania włókien dwukomponentowych był tematem wielu projektów badawczych [23,64], jednak większość z nich prezentuje głównie wyniki badań strukturalnych i właściwości, zamiast zaprezentować możliwości aplikacji w produkcji przemysłowej. Zastosowanie włókien dwukomponentowych jako materiału bazowego pozwala rozszerzyć okno przetwórcze procesu, co związane jest użyciem polimerów o wyraźnie różnej temperaturze topnienia.

5.1. MATERIAŁY

W trakcie badań zastosowano trzy rodzaje włókien dwukomponentowych. Wszystkie trzy typy zostały dostarczone przez firmę MiniFibers Inc. w formie krótko pociętej przędzy o średniej długości włókna 5 mm. Strukturę i średnice włókien przedstawiono na rys. 5.1, dodatkowo obrazy SEM widoczne na rys. 5.2 prezentują włókna LPET/PET. Testy wstępne przeprowadzono metodą DSC na aparacie firmy Netzsch DSC F1 201 Phoenix. Wszystkie próby prowadzono w atmosferze azotu w aluminiowych tyglach. Program temperaturowy dla poszczególnych próbek różnił się przebiegiem. Dla próbek HDPE/PP oraz cPP/PP zakres temperatury wynosił 20°C…200°C, z kolei dla próbek LPET/PET przedział ten wynosił 20°C…270°C. Szybkość grzania/chłodzenia wynosiła 10°C/min dla wszystkich badanych próbek.



Rys. 5.1. Schemat przekroju poprzecznego włókna dwukomponentowego



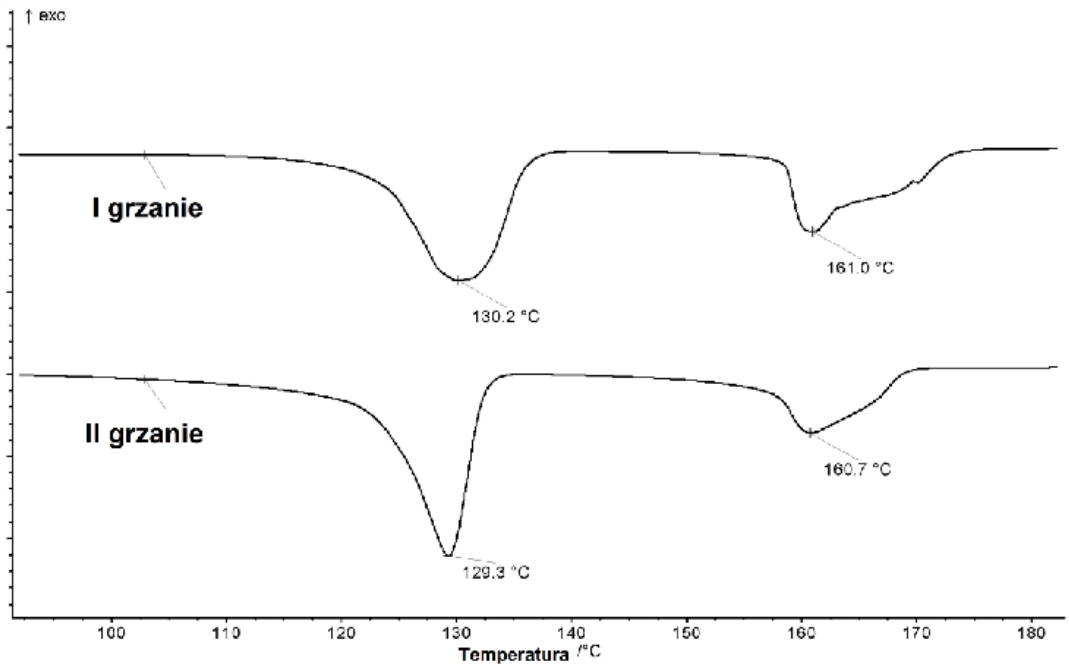
Rys. 5.2. Obraz SEM dla włókien LPET/PET.

Tabela 5.1. Właściwości włókien dwukomponentowych

Materiał	Temp. topnienia powłoki [°C]	Temp. topnienia rdzenia [°C]	Gęstość powłoki [g/cm^3]	Gęstość rdzenia [g/cm^3]	Wytrzymałość doraźna R_m
HDPE/PP	130	165	0,953	0,905	190-250
cPP/PP	135	165	0,89	0,905	190
LPET/PET	110	250	1,35	1,4	195

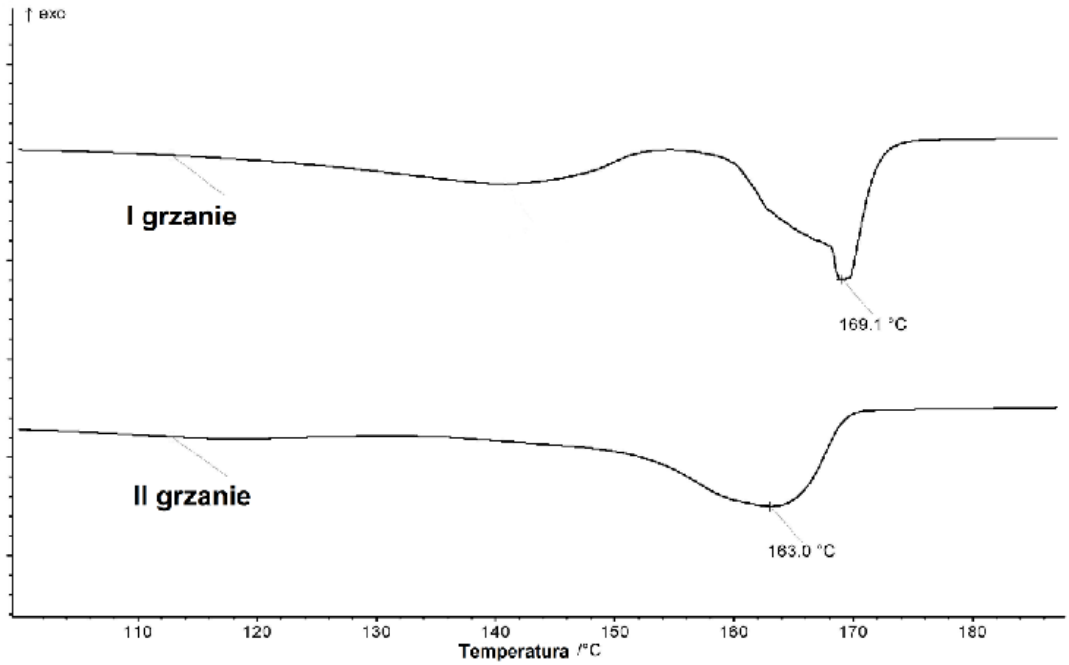
HDPE/PP – włókna z osnową polietylenową miały średnicę ok. 16 µm, okrągły polipropylenowy rdzeń otoczony był powłoką wykonaną z polietylenu dużej gęstości. Procentowy stosunek zawartości osnowy i rdzenia wynosił 50/50%. Testy wstępne prowadzone na aparacie DSC potwierdzają dwuskładnikową strukturę włókien, co widoczne jest na rys. 5.3, gdzie dwa oddzielne maksima pików topienia są wyraźnie widoczne. Pierwsze

maksimum przy temperaturze 130°C reprezentuje sygnał HDPE, drugi zaś pochodzący od PP, widoczny jest przy 161°C.



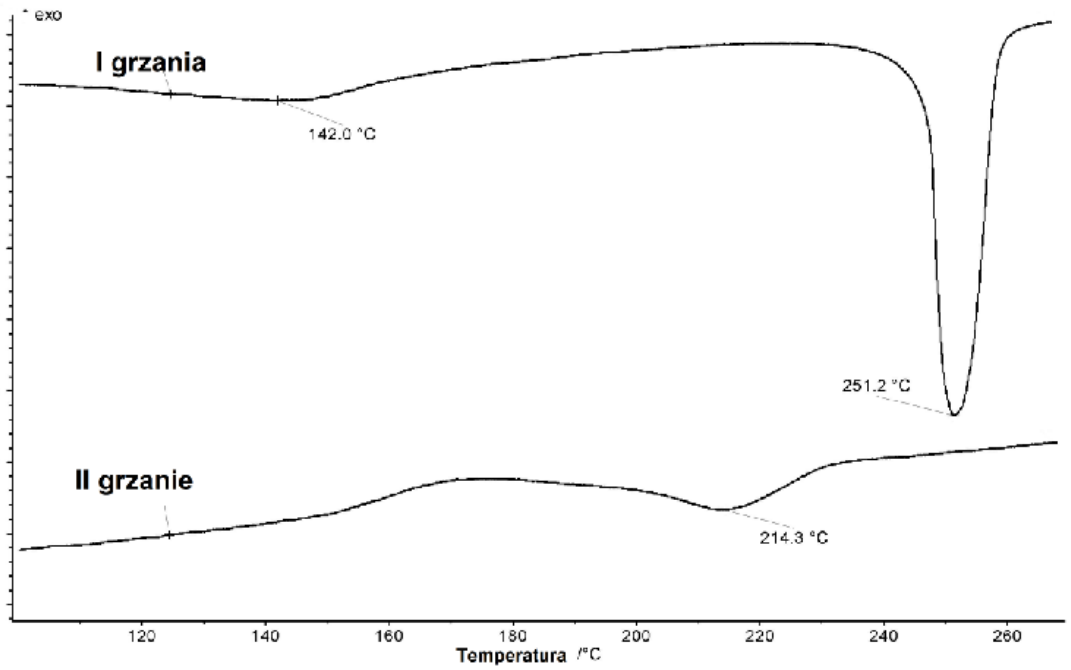
Rys. 5.3. Termogramy topienia dla włókien HDPE/PP

cPP/PP – włókna na bazie polipropylenu zostały skomponowane z rdzenia polipropylenowego oraz niskotopliwego kopolimeru PP. Pozostałe cechy, jak średnica włókien, długość, stosunek wagowy rdzeń/pokrycie, zasadniczo nie różnią się od właściwości materiału HDPE/PP. Termogramy DSC otrzymane dla tego materiału (rys. 5.4), ujawniają wyraźne maksimum piku topienia rdzenia PP, przy temperaturze 169°C. Temperatura topienia powłoki jest trudniejsza do odczytania, ponieważ termogram drugiego grzania ukazuje tylko jedno maksimum przy temperaturze 163°C, które odnosi się do materiału rdzenia.



Rys. 5.4. Termogramy topienia dla próbek włókien cPP/PP

LPET/PET – włókna dwukomponentowe składające się z rdzenia PET oraz powłoki wykonanej z kopolimeru PET. Badanie DSC potwierdza występowanie dużej różnicy temperatury topnienia pomiędzy rdzeniem i powłoką dla tego typu materiału (rys. 5.5). Temperatura topienia rdzenia widoczna jest przy 251°C, podczas gdy mało widoczny pik przy 142°C, można powiązać z procesem mięknienia powłoki LPET. Powoduje to uzyskanie różnicy w temperaturze topnienia na poziomie około 100°C, co jest bardzo dobrym wynikiem w porównaniu z poprzednio opisywanymi włóknami, dla których ta różnica wynosiła około 30°C.



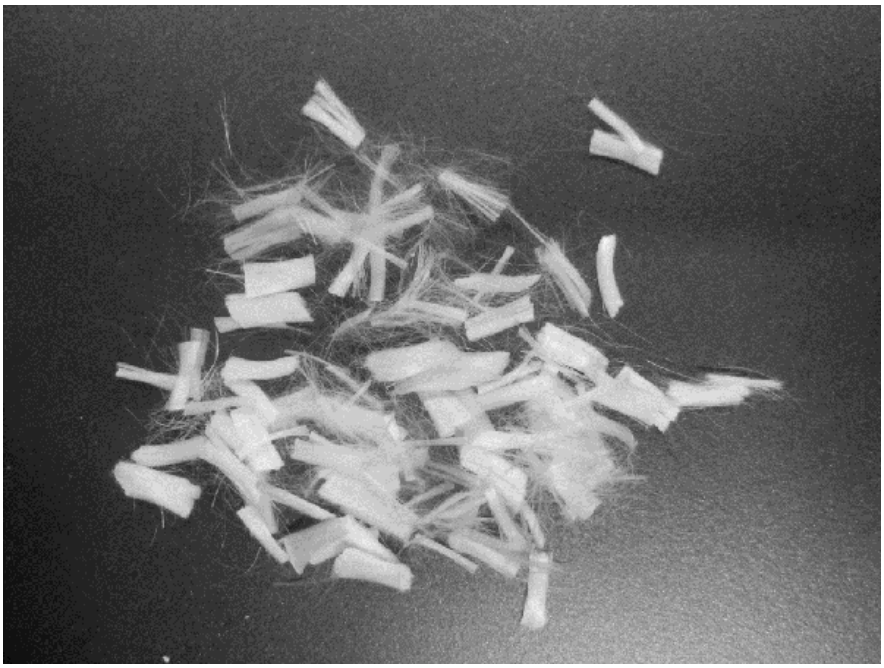
Rys. 5.5. Termogramy topienia włókien LPET/PET

5.2. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Przygotowanie próbek podzielono na dwa zasadnicze etapy. Pierwszy z nich polegał na wytłoczeniu włókien dwukomponentowych celem uzyskania granulatu nadającego się do wtryskiwania, które z kolei było procesem końcowego kształtowania wytwarzanych próbek kompozytowych.

Wytłaczanie

Pierwszym etapem produkcji kompozytu było wytłoczenie włókien dwukomponentowych, po którym materiał poddawano procesowi granulacji. Proces realizowany był na wytłaczarce jednoślimakowej, materiał wejściowy widoczny jest na rys. 5.6.



Rys. 5.6. Widok włókien dwukomponentowych przed procesem wytłaczania

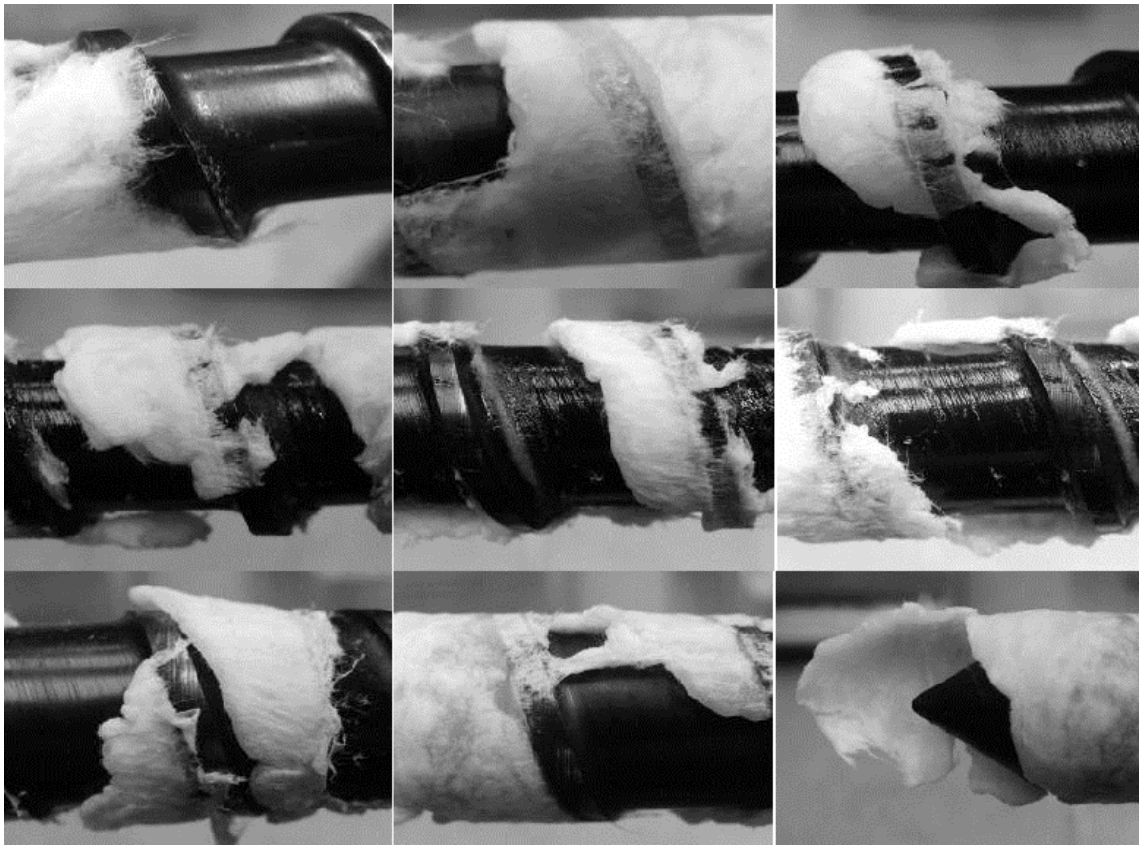
Warunki prowadzenia procesu wytłaczania były ustalone tak, by uzyskać najniższą dopuszczalną temperaturę. Nastawiona temperatura nie przekraczała temperatury maksimum piku topienia otrzymanego w trakcie pomiarów DSC. Zwiększenie wydajności poprzez wzrost prędkości obrotowej ślimaka, mogło wpłynąć na gwałtowny wzrost tarcia powodujący wzrost temperatury w wytłaczanej masie. Dlatego wybór właściwych parametrów wytłaczania stanowił bardzo ważne zagadnienie, zarówno z powodu wąskiego zakresu możliwej temperatury, ale też ze względu na konieczność zwilżenia włókien przez materiał osnowy. Większość istotnych parametrów wytłaczania zamieszczono w tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Temperatury prowadzenia procesu wytłaczania

Materiał	Głowica [°C]	4 strefa [°C]	3 strefa [°C]	2 strefa [°C]	1 strefa [°C]
HDPE/PP	145	145	140	130	120
cPP/PP	145	145	140	130	120
LPET/PET	200	200	185	175	150

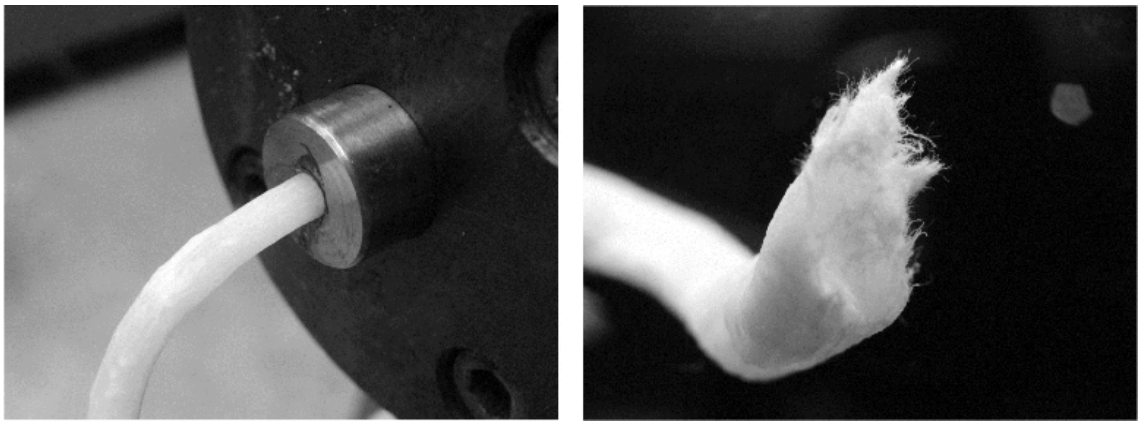
Prędkość ślimaka: 35 [obr/min]

Transport włókien odbywał się wzdłuż cylindra wytłaczarki, w trakcie tego procesu niskotopliwa powłoka włókien stawała się stopniowo osnową dla włókien kompozytowych. Fotografie na rys. 5.7 prezentują materiał HDPE/PP w trakcie procesu topienia w cylindrze wytłaczarki, fotografie wykonano w trakcie procesu, kiedy to ślimak został wyciągnięty z cylindra wytłaczarki. Kolejne fotografie (rys. 5.8) pokazuje wygląd wytłoczyny wychodzącej z głowicy wytłaczarki, z tej wytłoczyny w dalszym etapie wytwarzany był granulat kompozytu jednopolimerowego.



Rys. 5.7. Włókna HDPE/PP w trakcie procesu topienia w cylindrze wytłaczarki

Wytłoczynę po opuszczeniu głowicy wytłaczarki, chłodzono w kąpieli wodnej, a następnie rozdrobniono na granulatorze. Średnia długość pojedynczej granulki wynosiła 4 mm. Otrzymany granulat poddano obserwacjom na mikroskopie SEM.



Rys. 5.8. Wytłoczyna opuszczająca głowicę wytłaczarską, po prawej widoczna włóknista struktura materiału

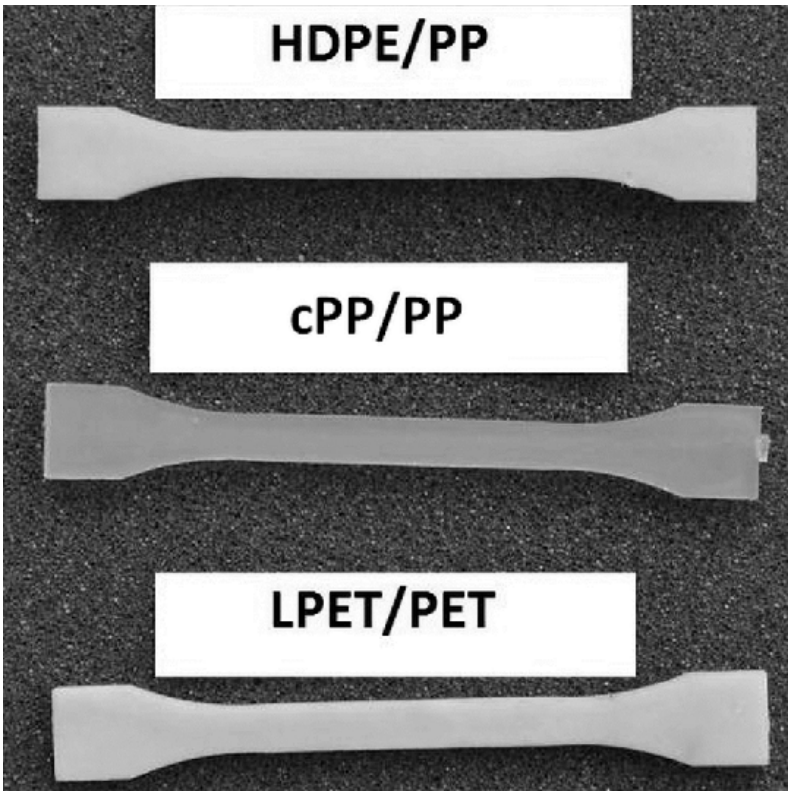
Wtryskiwanie

Próbki do badań mechanicznych przygotowywano zgodnie z wytycznymi normy ISO 527. Proces wtryskiwania prowadzono na maszynie ENGEL ES 80/20 HLS o maksymalnej sile zwarcia 200 kN. Parametry procesu wyznaczano poprzez stopniowe zwiększanie temperatury wtryskiwania. Temperaturę początkową procesu wyznaczono metodą DSC, był to pik maksimum uzyskany dla osnowy kompozytu. Temperaturę wtryskiwania podnoszono, aż do momentu pełnego wypełnienia gniazda formy. Pozostałe parametry procesu wtryskiwania, takie jak: czasy i ciśnienia były dobierane w trakcie zmian temperatury. Dokładniejsze informacje na temat dobranych parametrów zamieszczono w tabeli 5.3, z kolei wygląd próbek wtryskiwanych zaprezentowano na rys. 5.9.

Tabela 5.3. Parametry procesu wtryskiwania

Material	Temp. wtryskiwania [°C]	Temp. formy [°C]	Prędkość wtrysku [mm/s]	Czas wtrysku [s]	Czas docisku [s]	Czas chłodzenia [s]
HDPE/PP	150	60	130	0,9	3	45
HDPE/PP*	200	30	130	0,5	3	30
cPP/PP	150	60	130	0,9	3	45
cPP/PP*	200	30	130	0,5	3	30
LPET/PET	205	60	130	0,9	3	60
LPET/PET*	280	30	130	0.5	3	45

*próbki referencyjne, wtryskiwane celem stopienia włókien



Rys. 5.9. Próbki typu „wiosełko” otrzymane w procesie wtryskiwania.

5.3. METODOLOGIA BADAŃ

Właściwości termiczne – analiza DSC

Badania DSC prowadzono w dwóch etapach. Pierwszy etap obejmował pomiary właściwości termicznych włókien w trakcie standardowego testu przy szybkości grzania/chłodzenia 10°C/min. Próby te prowadzono celem wyznaczenia temperatury przemian fizycznych, szczególnie zaś by wyznaczyć różnicę temperatury topienia rdzenia i powłoki. Wyniki pozwalają na wyznaczenie zakresu temperatury prowadzonego przetwórstwa. Drugi etap pomiarów DSC miał na celu zasymulowanie warunków termicznych panujących w trakcie procesu wytłaczania i wtryskiwania włókien dwukomponentowych. Szybkość grzania/chłodzenia została ustalona na 30°C/min, co miało na celu lepsze oddanie dynamicznej charakterystyki prowadzonych procesów.

Obserwacje struktury – mikroskopia SEM

W celu sprawdzenia morfologii próbek kompozytowych, szczególnie ze względu na obecność włókien wzmacniających, jak również ich rozmiar i rozprowadzenie, zastosowano elektronową mikroskopię skaningową (SEM). Aparat Carl Zeiss Ultra Plus SEM z unikalną technologią kompensacji ładunku na próbkach nieprzewodzących, pozwolił wykonać serię zdjęć przełomów. Próbki w postaci przekroju poprzecznego zostały wykonane poprzez zanurzenie w ciekłym azocie oraz złamanie, tak by uzyskać kruchy przełom z widoczną strukturą kompozytową.

Właściwości mechaniczne – próba statycznego rozciągania I analiza DMA

Właściwości mechaniczne badanych kompozytów zbadano na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej INSTRON 4481. Próbki przygotowano zgodnie z zaleceniami normy ISO 527-2, próby prowadzono przy prędkości rozciągania 10 mm/min, przy normalnych warunkach temperatury, wilgotności i ciśnienia.

Analiza DMA prowadzono na aparacie Anton Paar MCR 301, próbki prostopadłościenne montowano w systemie szczęk skręcających. Pomiary prowadzono przy następujących parametrach badania: częstotliwość odkształcenia = 1 Hz, amplituda odkształcenia = 0,01 %, pomiar prowadzony był od temperatury pokojowej do 150°C, z szybkością grzania 2°C/min.

5.4 OMÓWIENIE WYNIKÓW

Właściwości materiału wejściowego

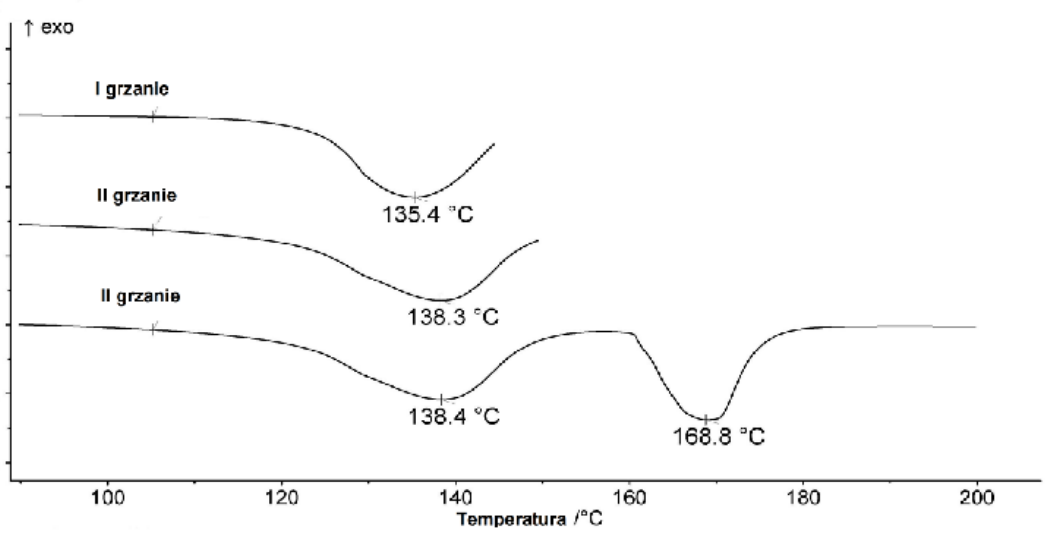
Symulację zachowania się materiału badano metodą DSC. Właściwości termiczne zostały sprawdzone podczas trzystopniowej sekwencji programu grzania i chłodzenia próbki. Program DSC widoczny w tabeli 5.4 symuluje zmiany temperatury w trakcie procesów wytłaczania i wtryskiwania.

Tabela 5.4. Program DSC, zakres temperatury, szybkość grzania/chłodzenia

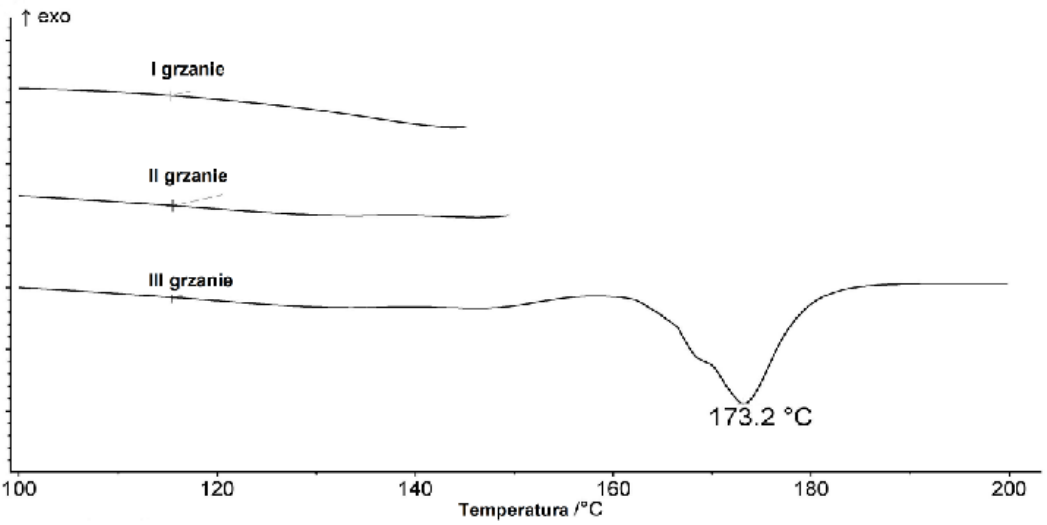
Materiał	Szybkość grzania/chłodzenia [°C /min]	I etap	II etap	III etap
		Temp. początku i końca [°C]	Temp. początku i końca [°C]	Temp. początku i końca [°C]
cPP/PP	30	30 / 145	30 / 150	30 / 200
HDPE/PP	30	30 / 145	30 / 150	30 / 200
LPET/PET	30	30 / 200	30 / 205	30 / 280

Wyniki pomiarów DSC na rysunkach 5.10-5.12 prezentują sygnały krzywych topienia w trakcie symulacji zachowania się dwukomponentowych włókien podczas przetwórstwa. Pierwszy wykres odnosi się do materiału HDPE/PP (rys. 5.10). Pierwsze dwa sygnały obejmują maksimum piku topienia polietylenu stanowiącego powłokę. Ostania krzywa grzania pokrywa pełny zakres prowadzonego badania, z widocznym maksimum piku topienia PP przy temperaturze 169°C, który jest o 10°C wyższy aniżeli wynik uzyskany wcześniej na rys. 5.3. Termogramy włókien cPP/PP widoczne na rys. 5.11 pokazują płaski przebieg sygnału I i II grzania, wynikiem trzeciego cyklu grzania jest natomiast pojawienie się maksimum piku dla polipropylenu. Maksimum widoczne przy 172°C jest wyraźnie wyższe od wyniku

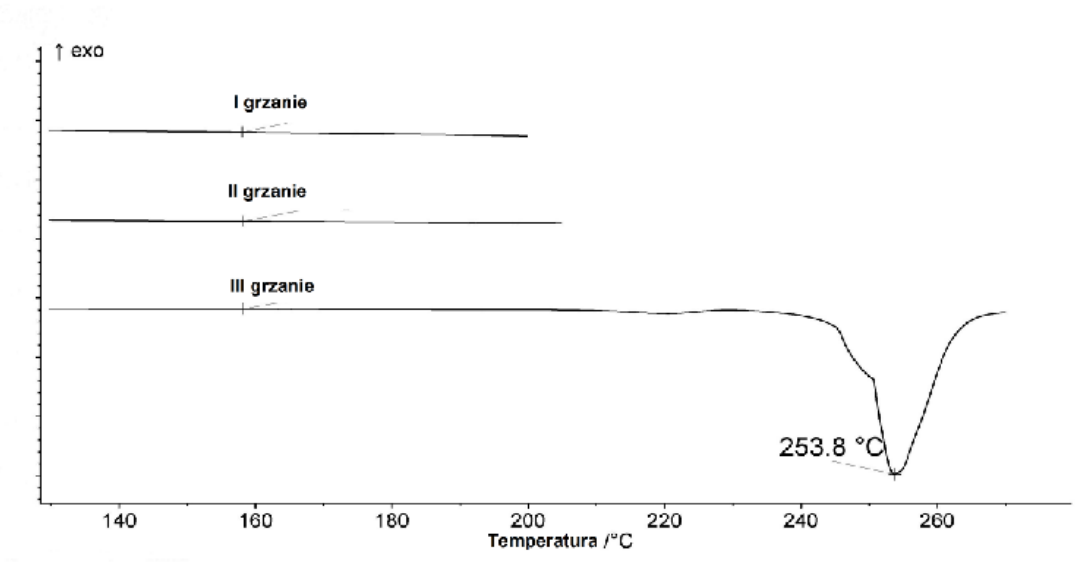
uzyskanego poprzednio i widocznego na rys. 5.4, kiedy to włókna topione były przy szybkości nagrzewania 10 °C/min. To przesuniecie spowodowane jest prawdopodobnie przez orientację struktury włókna, która przy standardowo prowadzonym teście DSC, jest trudna do zaobserwowania. W przypadku materiału LPET/PET (rys. 5.12) wykresy pierwszego i drugiego grzania pokazują płaski sygnał do temperatury 205°C, co potwierdza amorficzny charakter zastosowanego kopolimeru powłoki. Trzeci cykl pokrywa swym zasięgiem zakres temperatury topienia rdzenia. Maksimum piku odnotowane przy 254°C, odpowiada poprzednio uzyskanym wartościom widocznym na rys. 5.5, powodem tego może być niska temperatura mięknienia poliestrów, która powodować może znaczny spadek orientacji struktury włókien.



Rys. 5.10. Termogramy symulacji dla próbek HDPE/PP



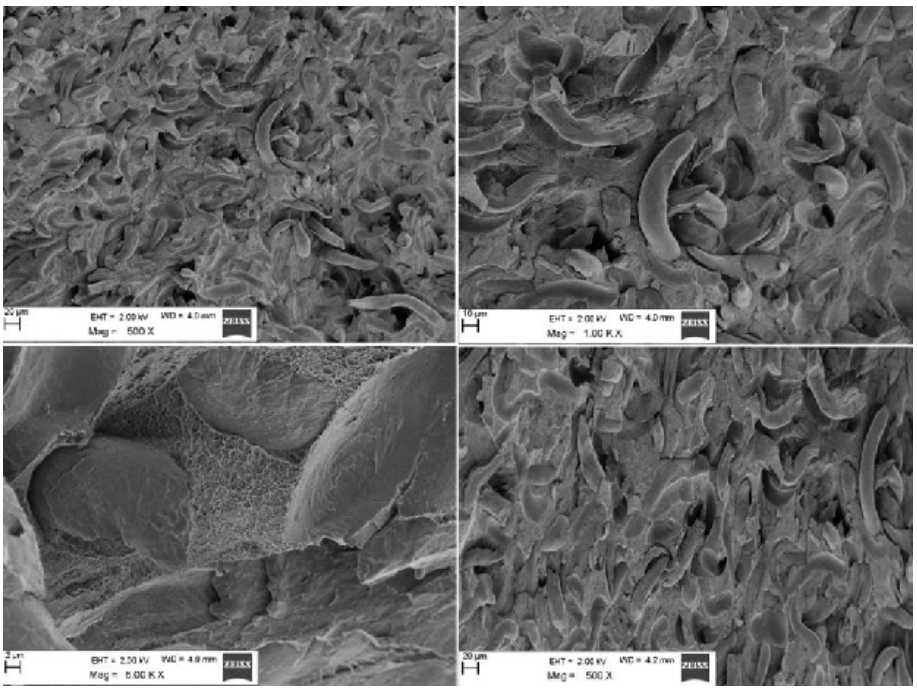
Rys. 5.11. Termogramy symulacji dla próbek cPP/PP



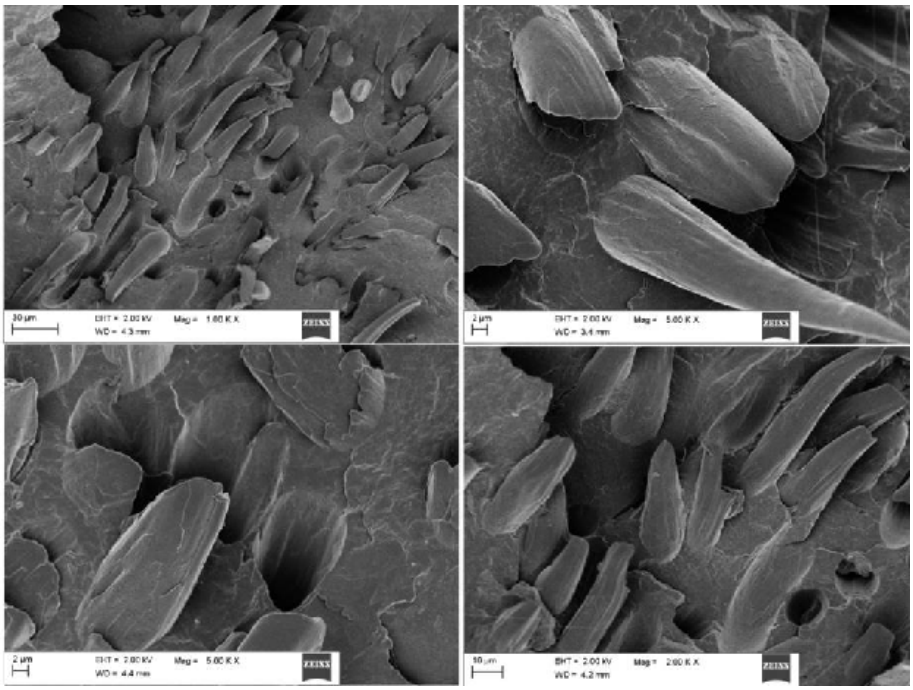
Rys. 5.12. termogramy symulacji dla próbek LPET/PET

Struktura uzyskana po procesie wytłaczania

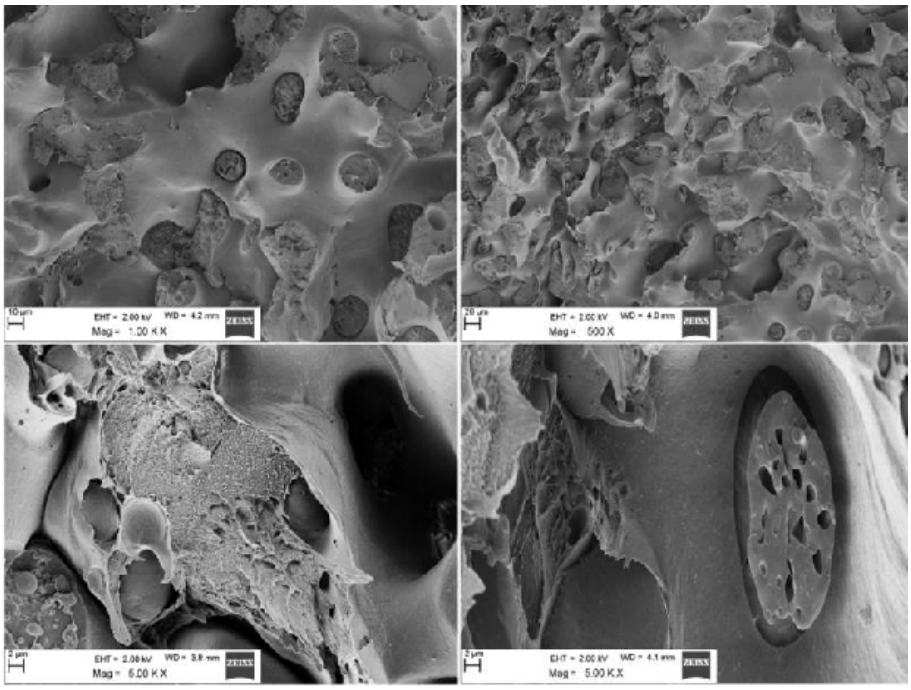
Celem zbadania obecności włókien wzmacniających, a także ich dystrybucji i wymiarów w kompozycie SRP, powierzchnia kruchego przełomu pojedynczych granulek została poddana obserwacjom na mikroskopie elektronowym. Obrazy SEM poszczególnych materiałów prezentowane są poniżej, HDPE/PP na rys. 5.13, cPP/PP na rys. 5.14 oraz LPET/PET na rys. 5.15.



Rys. 5.13. Obrazy SEM dla przełomów granulatu HDPE/PP



Rys. 5.14. Obrazy SEM dla przełomów granulatu cPP/PP



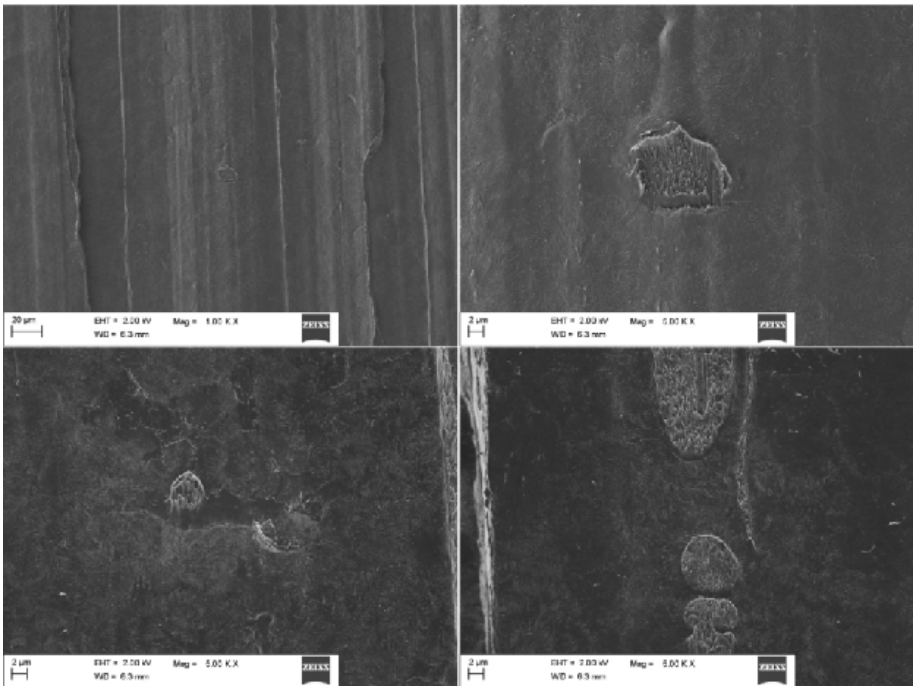
Rys. 5.15. Obrazy SEM dla przełomów granulatu LPET/PET

Obrazy SEM przekrojów poprzecznych badanych granulatów pokazują strukturę włóknistą z losowym rozmieszczeniem włókien wzmacniających w osnowie. Średnica włókien wynosi 8-10 µm dla materiału HDPE/PP oraz cPP/PP, a dla próbek LPET/PET wymiar ten to 10-12 µm. Dokładna analiza zdjęć dla różnych powiększeń ujawnia niejednorodną dystrybucję włókien w osnowie, co powodować może różne zachowanie się jednocześnie podgrzewanych fragmentów granulatu. Ilość ciepła niezbędna do procesu topienia będzie większa dla

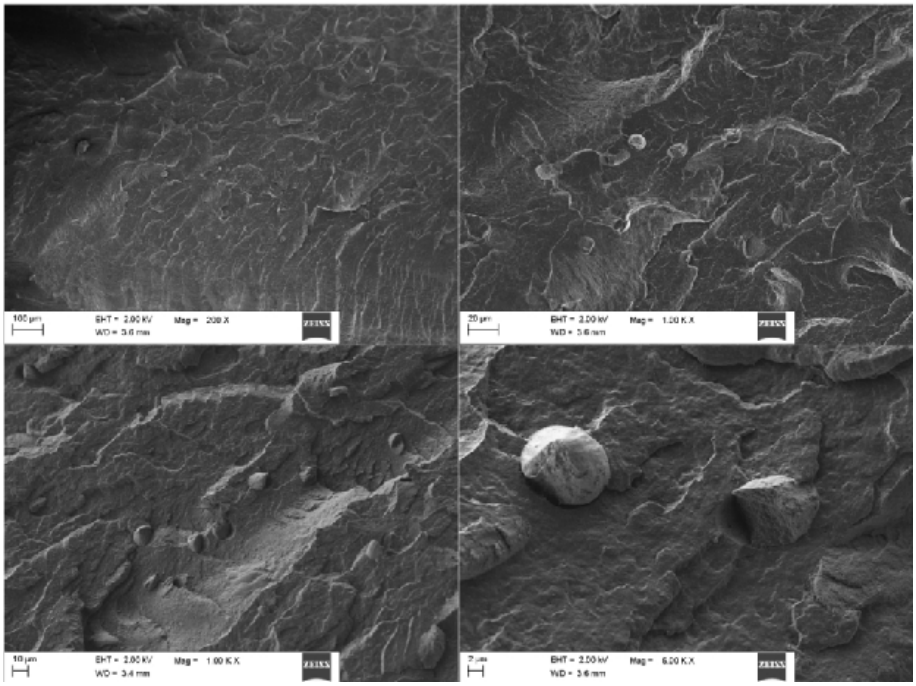
materiału zawierającego większą objętość polimeru osnowy, co w rezultacie spowoduje całkowite stopienie jednych granulek lub brak przetopu innych.

Właściwości mechaniczne i struktura kompozytów po procesie wtryskiwania

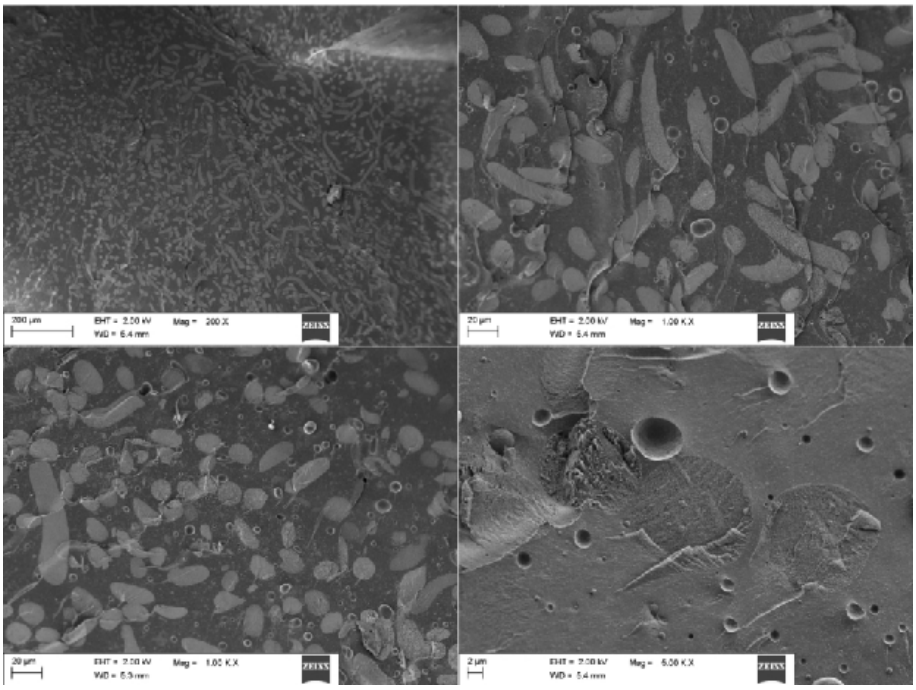
Obserwacje SEM dla próbek wtryskiwanych przeprowadzono w pierwszej kolejności. Wybrane obrazy fragmentów standaryzowanych próbek wtryskiwanych widoczne są na rysunkach, dla HDPE/PP na rys. 5.16, cPP/PP na rys. 5.17 oraz LPET/PET na rys. 5.18. Dla próbek HDPE/PP i cPP/PP fotografie pokazują pojedyncze włókna, dla próbek HDPE/PP włókna wzmacniające zostały w praktyce całkowicie przetopione. Wyraźna struktura włókien widoczna jest jedynie dla próbek LPET/PET.



Rys. 5.16. Obraz SEM przełomu próbki wtryskiwanej HDPE/PP



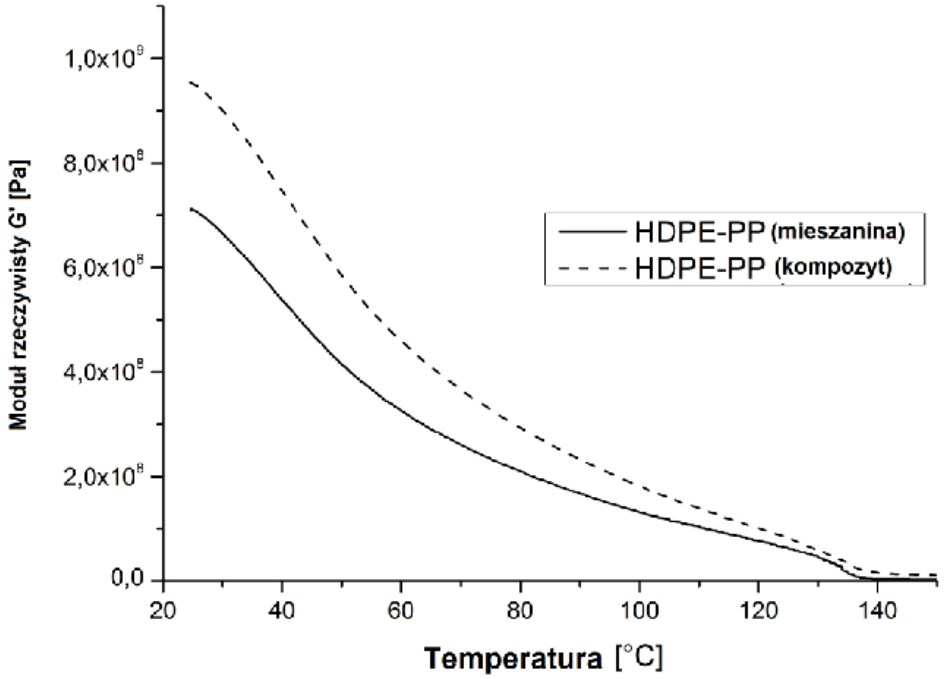
Rys. 5.17. Obraz SEM przełomu próbki wtryskiwanej cPP/PP



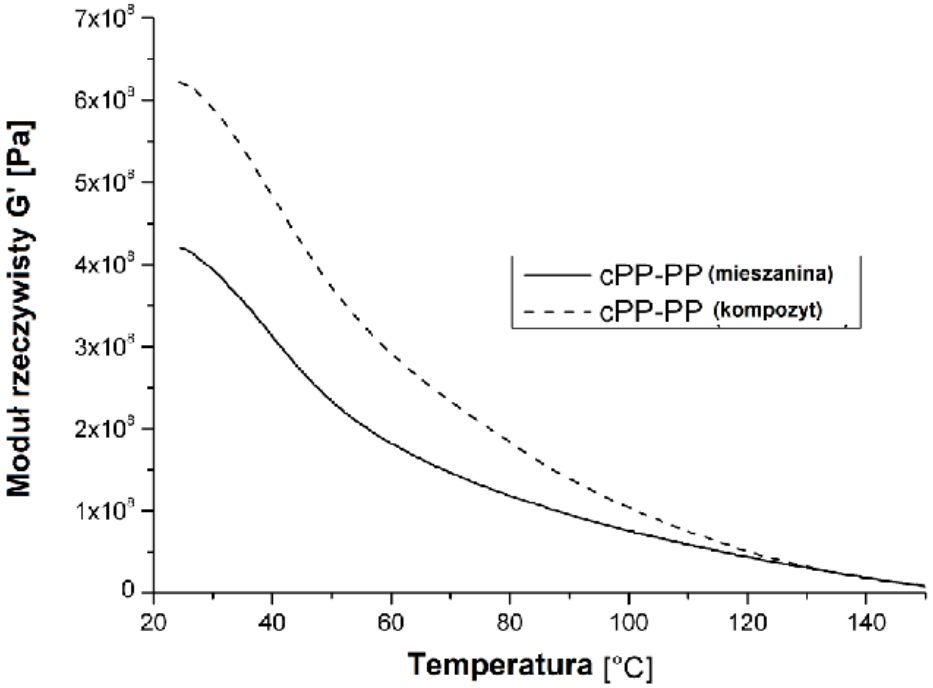
Rys. 5.18. Obraz SEM przełomu próbki wtryskiwanej LPET/PET

Wyniki pomiarów DMA zebrano w formie termogramów modułu rzeczywistego G' oraz tangensa kata stratności δ. Krzywe na pojedynczym wykresie odnoszą się do próbek całkowicie przetopionych oraz tych z zachowaną obecnością włókien. Wykresy odnoszą się do każdego z materiałów z osobna, rys. 5.19 do materiału HDPE/PP, rys. 5.20 do cPP/PP, a rys. 5.21 LPET/PET. Ta sama kolejność odnosi się do wykresów tan δ na rys. 5.22-24. Przebieg termogramów modułu rzeczywistego dla materiałów zawierających włókna okazuje

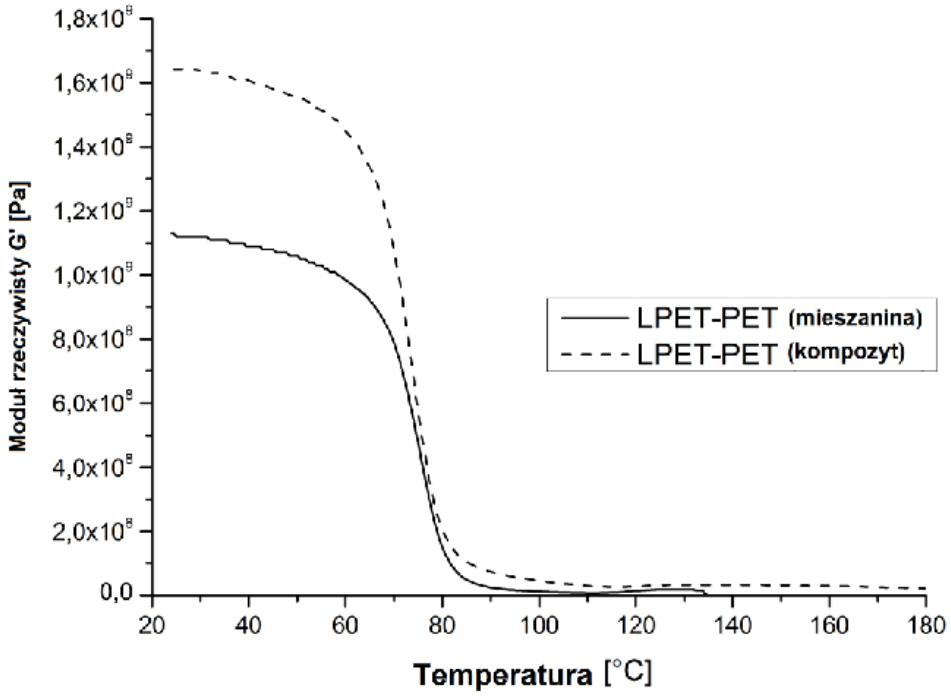
się wyższy od próbek całkowicie przetopionych. Cecha ta dotyczy wszystkich badanych materiałów w całym zakresie temperatury prowadzenia pomiaru. Wyższe wartości modułu sugerują wzrost właściwości mechanicznych dla próbek napełnionych włóknami. Jednakże sztywność wyznaczona w trakcie analizy dynamicznej nie zawsze znajduje odzwierciedlenie w wynikach uzyskanych w próbie statycznej. Pomiar przebiegu tan δ nie wykazał znaczących zmian w obrębie badanych materiałów, zarówno pod względem temperatury zeszklenia, jak i tłumienności.



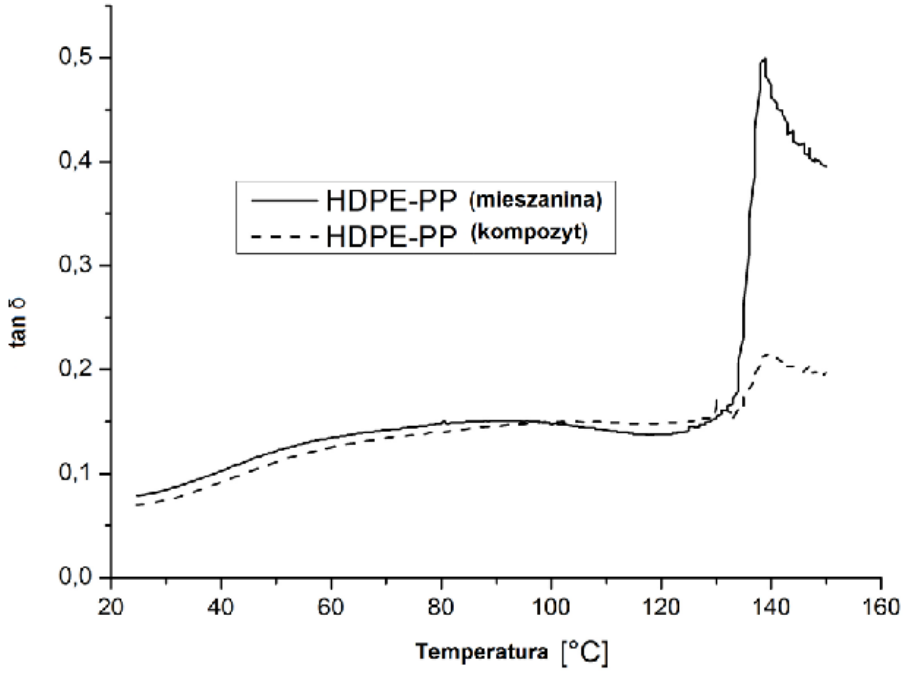
Rys. 5.19. Zależność modułu rzeczywistego G’ od temperatury wtryskiwania próbek HDPE/PP



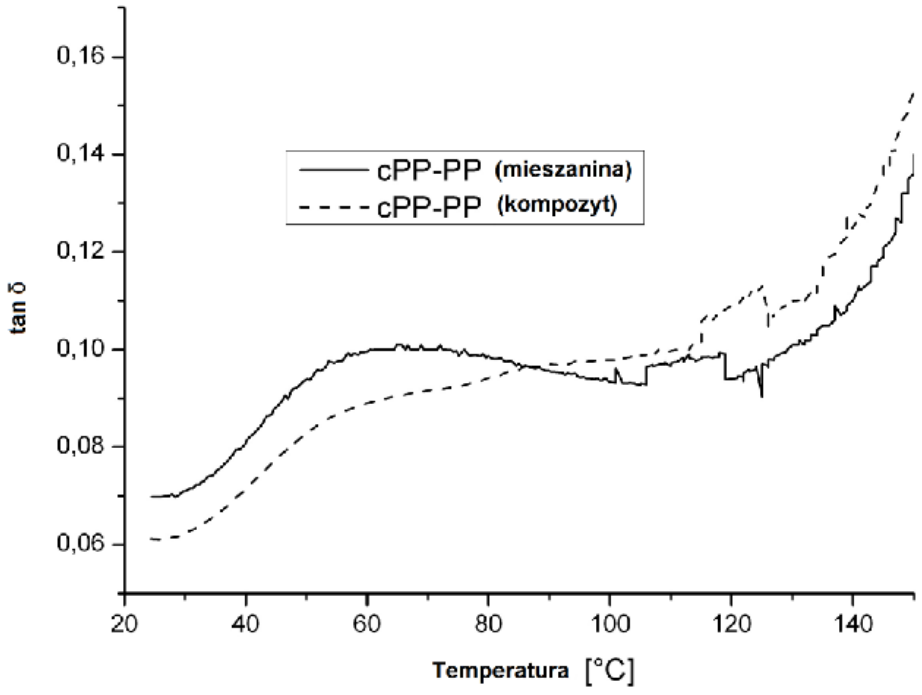
Rys. 5.20. Zależność modułu rzeczywistego G’ od temperatury wtryskiwania próbek cPP/PP



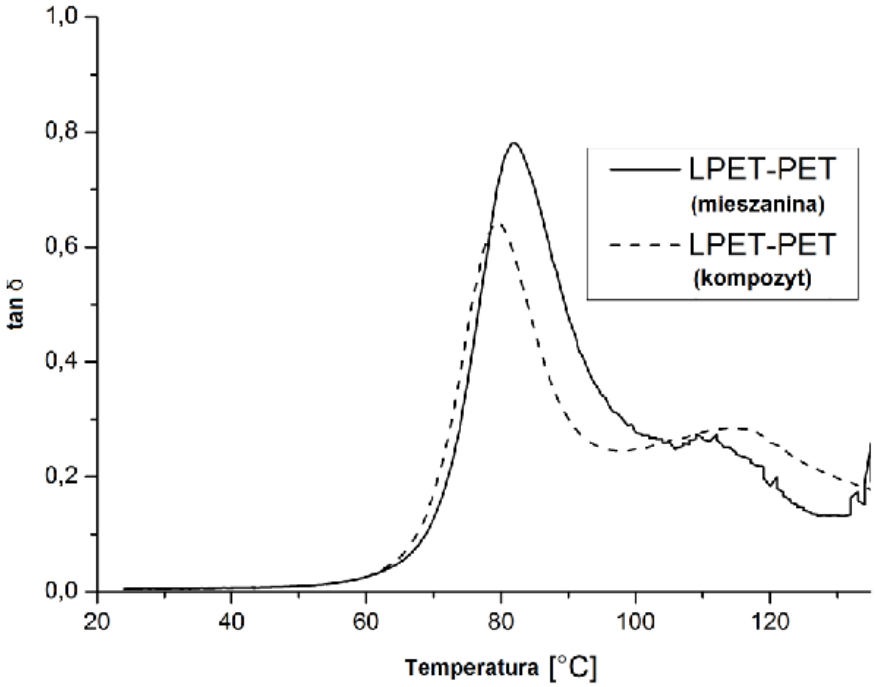
Rys. 5.21. Zależność modułu rzeczywistego G’ od temperatury wtryskiwania próbek LPET/PET



Rys. 5.22. Zależność kąta stratności tan δ od temperatury wtryskiwania próbek HDPE/PP



Rys. 5.23. Zależność kąta stratności tan δ od temperatury wtryskiwania próbek cPP/PP



Rys. 5.24. Zależność kąta stratności tan δ od temperatury wtryskiwania próbek LPET/PET

Wyniki testów mechanicznych zestawiono w tabeli 5.5. Właściwości próbek kompozytowych porównano z tymi uzyskanymi dla próbek całkowicie stopionych. Biorąc pod uwagę wytrzymałość doraźną, wydłużenie przy R_m oraz wydłużenie maksymalne, kompozyt HDPE/PP wykazuje spadek właściwości w stosunku do swojej stopionej mieszaniny. Znikomy wzrost wartości modułu E można w tym przypadku uznać za mniej istotny. Wyniki uzyskane dla materiału cPP/PP wykazują zwiększenie wytrzymałości i modułu w porównaniu z materiałem przetopionym, co potwierdza efekt wzmocnienia włókien polipropylenowych. Zawartość włókien powoduje jednak drastyczny spadek wydłużenia maksymalnego, w przypadku wydłużenia przy R_m wartości nie ulegają znacznym zmianom i są porównywalne z mieszaniną cPP/PP. Próbki wykonane z materiału LPET/PET wykazują najwyższą sztywność spośród badanych materiałów. Różnice w podstawowych wskaźnikach wytrzymałościowych są jednak małe, efekt wzmocnienia można odnotować dla wartości wytrzymałości doraźnej. Nieoczekiwanie wzrosło natomiast wydłużenie przy granicy R_m i zerwaniu, co można tłumaczyć występowaniem dobrej kompatybilności pomiędzy osnową z kopolimeru LPET, a włóknistym wzmocnieniem z homopolimeru PET.

Tabela 5.5. Właściwości mechaniczne otrzymanych próbek

Materiał	Wytrzymałość R_m [MPa]	Moduł E [MPa]	Wydł. przy R_m [%]	Wydł. maks. [%]
HDPE/PP	23	1270	3,9	4,1
HDPE/PP*	26	1230	7,6	111
cPP/PP	25	1000	11	23,5
cPP/PP*	22	800	11,5	350
LPET/PET	47	2620	2,4	2,5
LPET/PET*	44,5	2610	2	2

*próbki referencyjne, formowane powyżej temperatury topnienia włókien

5.5. WNIOSKI

Wyniki obserwacji mikroskopowych i badań mechanicznych, próbek otrzymanych technologią wtryskiwania, nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. Włóknista struktura uzyskana po procesie wytłaczania, została zniszczona na etapie wtryskiwania próbek. Proces relaksacji struktury włókien można podzielić na kilka etapów. Pierwszy z nich zachodzi we wnętrzu cylindra wytłaczarki, w trakcie wytwarzania kompozytowej wytłoczyny. Drugi etap ma miejsce w trakcie uplastyczniania otrzymanego granulatu w układzie ślimakowym wtryskarki. Ostatni z kolei, ma miejsce w obrębie formy wtryskowej, kiedy zjawisko samonagrzewania się tworzywa powodowane jest przez zjawisko tarcia. Wyniki obserwacji mikroskopowych zostały potwierdzone badaniami mechanicznymi. Próbki uzyskane z materiałów HDPE/PP oraz cPP/PP wykazywały dużą kruchość przy zginaniu, co było zjawiskiem zaskakującym dla materiałów z grupy poliolefin. Potwierdzają to wszystkie wyniki uzyskane w próbie statycznego rozciągania. Wytrzymałość uzyskiwana dla otrzymanych próbek kompozytowych porównywalna była z właściwościami materiałów osnowy, dodatkowo znacząco zmniejszyło się wydłużenie maksymalne, które dla próbek HDPE/PP wyniosło jedynie 5%. Całkowicie stopiona struktura badanych materiałów miała zwykle lepsze lub przynajmniej porównywalne właściwości z kompozytem wykonanym z tego samego materiału włókien. Wyklucza to zastosowanie włókien dwukomponentowych jako materiału wejściowego w produkcji kompozytów polimerowych metodą wtryskiwania. Podsumowując, na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że granulat kompozytowy przygotowany metodą wytłaczania z włókien dwukomponentowych, nie powinien być brany pod uwagę jako materiał wejściowy w technologii wtryskiwania kompozytów jednopolimerowych.

6. WNIOSKI KOŃCOWE

W wyniku przeprowadzonych prac badawczych poznano i opisano zjawiska zachodzące podczas procesów wytwarzania i przetwórstwa kompozytów jednopolimerowych. Zgromadzono wiele cennych i ciekawych spostrzeżeń, które mogą posłużyć w dalszych pracach nad rozwojem technologii przetwórstwa jednopolimerowych kompozytów poliestrowych. Rezultaty badań, oprócz efektów poznawczych, będą więc miały również szeroki aspekt utylitarny.

Wykonane prace pozwoliły na opracowanie innowacyjnej w skali świata technologii wtryskiwania jednopolimerowych kompozytów poliestrowych. Wykazały one, że technologia wtryskiwania może być z powodzeniem stosowana do przetwórstwa tego typu materiałów polimerowych.

W trakcie badań realizowanych w ramach pracy doktorskiej, wytworzono metodą wtryskiwania kilka odmian kompozytów jednopolimerowych. Wszystkie z otrzymanych kompozytów zachowały dwukomponentową strukturę włóknistą. W przypadku większości z nich, struktura i właściwości wykazywały cechy materiału umocnionego. Nie zawsze jednak przekładało się to na uzyskanie zdecydowanie lepszych właściwości mechanicznych.

Badania pokazały, że pomimo dokładnej kontroli parametrów procesu w trakcie procesów wytłaczania i wtryskiwania, nie udało się całkowicie wyeliminować negatywnych skutków takich zjawisk, jak: samonagrzewanie się tworzywa i skracanie włókna w układzie uplastyczniającym. Wykazano, że zjawisk tych nie można wyeliminować tylko poprzez zmianę parametrów technologicznych pracy maszyny. Rozwiązaniem tego problemu może być próba ograniczenia czasu oddziaływania niekorzystnych warunków procesu przetwarzania kompozytu na jego włókna wzmacniające. Wymagałoby to jednak poważnych ingerencji w konstrukcję oprzyrządowania technologicznego.

Badania kompozytów otrzymanych tradycyjną metodą spajania na gorąco potwierdziły istotny wpływ temperatury prowadzenia procesu na właściwości mechaniczne otrzymanych kompozytów. W trakcie badań wykazano również znaczącą rolę sposobu naprężenia włókien i ich wzajemnej orientacji. Miało to bardzo duży wpływ na uzyskiwane charakterystyki mechaniczne. Stąd wysunąć należy przypuszczenie, że w przypadku procesów przetwórstwa jednopolimerowych kompozytów polimerowych podstawową zasadą powinno być zachowanie stałego stanu naprężenia włókien. Przy obecnie stosowanych konstrukcjach układów uplastyczniających warunek ten jest bardzo trudny do spełnienia.

Planowane kierunki dalszych prac naukowych związanych z kontynuacją badań przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej, powinny mieć więc na celu zaproponowanie zmian konstrukcyjnych w układach maszynowych wtryskarek tak, by możliwe było zminimalizowanie niekorzystnych efektów powstających w trakcie procesu przetwórczego. Zmiany te dotyczyć powinny, przede wszystkim, sposobu wprowadzania

włókien wzmacniających do osnowy kompozytu oraz konstrukcji formy wtryskowej. Zmiany w konstrukcji układu dozującego i uplastyczniającego wtryskarki zapewnić powinny, jak najkrótszy czas przebywania włókien w roztopionej osnowie, natomiast poprawiona konstrukcja formy wtryskowej zagwarantować powinna, najniższy z możliwych poziom naprężeń ścinających podczas przepływu kompozytu w formie.

Kolejny z planowanych kierunków prac badawczych, związany jest z próbami zastosowania technologii zatryskiwania materiału włóknistego w obrębie formy wtryskowej. Pozwoli to z kolei na zminimalizowanie czasu oddziaływania temperatury na materiał wzmocnienia. Możliwe też stanie się zachowanie stanu naprężenia włókien w trakcie całego procesu przetwórstwa, co jak wykazano w pracy jest bardzo korzystne z punktu widzenia uzyskiwanych właściwości mechanicznych wytwarzanych kompozytów.

7. BIBLIOGRAFIA

Publikacje cytowane w artykułach:

1. Capiati, N.J.; Porter, R.S. *J. Mater. Sci.* **1975**; 10 :1671-1677.

2. Stern,T.; Teishev, A.; Marom,G. Compos. Sci Technol 1997; 57: 1009-1015.

3. Hine, P.J.; Ward, I.M.; Olley, R.H.; Basset, D.C. *J. Mater. Sci.* **1993**; 28: 316-324.

4. Kabeel, M.A.; Olley, R.H.; Basset, D.C., Hine, P.J.; Ward, I.M. *J. Mater Sci.* **1995**; 30: 601-606.

5. Stern, T.; Marom, G.; Wachtel, E. *Compos –Part A* **1997**; 28A: 437-444.

6. Lacroix, F.v.; Werwer, M.; Schulte, K. *Compos. –Part A* **1998**; 29A: 371-376.

7. Lacroix, F.v.; Lu, H.-Q.; Schulte, K. *Compos. –Part A* **1999**; 30: 369-373.

8. Mosleh, M.; Suh, N.P.; Arinez, J. *Compos.- Part A* **1998**; 29A: 611-617.

9. Hinrichsen, G.; Kreuzberger, S.; Pan, Q.; Rath, M. *Mechan. Compos. Mater.* **1996**; 32: 497-503.

10. Morye, S.S.; Hine, P.J.; Duckett, R.A.; Carr, D.J.; Ward, I.M. *Compos.-Part A* **1999**; 30: 649-660.

11. Ward, I.M.; Hine, P.J. *Polym. Eng. Sci.* **1997**; 37: 1809-1814.

12. Ward, I.M.; Hine, P.J. *Polymer* **2004**; 45: 1413-1427.

13. Rasburn, J.; Hine, P.J.; Ward, I.M.; Olley, R.H.; Basset, D.C.; Kabeel, M.A. *J. Mater. Sci.* **1995**; 30: 615-622.

14. Hine, P.J.; Ward, I.M. *J. App. Polym. Sci.* **2006**; 101: 991-997.

15. Rojanapitayakorn, P.; Mather, P.T.; Goldberg, A.J.; Weiss, R.A. *Polymer* **2005**; 46: 761-773.

16. Hine, P.J.; Ward, I.M.; Jordan, N.D.; Olley, R.; Bassett, D.C. *Polymer* **2003**; 44: 1117-1131.

17. Jordan, N.D.; Bassett, D.C.; Olley, R.H.; Hine, P.J.; Ward, I.M. *Polymer* **2003**; 44: 1133-1143.

18. Pegoretti, A.; Zanolli A.; Migliaresi, C. *Compos. Sci. Technol*.**2006**, 1970-1979.

19. Barany, T.; Karger-Kocsis, J.; Czigany, T. *Polym. Adv. Technol.* **2006**; 17: 818-824.

20. Yao, D.; Li, R.; Nagarajan, P. *Polym. Eng. Sci.* **2006**; 46: 1223-1230.

21. Zhang, J.M.; Reynolds, C.T.; Peijs, T. *Compos. Part A* **2009**; 1747-1755.

22. Mckown, S.; Cantwell, W.J. *J. Compos. Mater.* **2007**; 41: 2457-2470.

23. Panamoottil, S.M.; Bhattacharyya, D.; Fakirov. S. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2013**; 52: 1112-1112.

24. Banik, K.; Abraham, N.T.; Karger-Kocsis, J. *Macromol. Mater. Eng*. **2007**; 292: 1280-1288.

25. Abraham, T.; Banik, K.; Karger-Kocsis, J. *Express Polym. Lett.* **2007**; 8: 519-526.

26. Karger-Kocsis, J.; Wanjale, S.D.; Abraham, T.; Barany, T.; Apostolov, A.A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**; 115: 684-691.

27. Alcock, B.; Cabrera, N.O.; Barkoula, N.-M.; Loos, J.; Peijs, T. *Compos Part A* **2006**; 37: 716-726.

28. Alcock, B.; Cabrera, N.O.; Barkoula, N.-M.; Peijs,T. *Europ. Polym. J.* **2009**; 45: 2878-2894.

29. Abraham, N.T.; Wanjale, S.; Siengchin, S.; Karger-Kocsis, J. *J. Thermoplast. Compos. Mater*. **2011**; 24: 377-388.

30. Cabrera, N.O.; Alcock, B.; Peijs, T. *Compos. Part B* **2008**; 39: 1183-1195.

31. Evstatiev, M.; Fakirov, S.; Krasteva, B.; Friedrich, K.; Covas,J.A.; Cunha, A.M. *Polym. Eng. Sci.* **2002**; 42: 826-835.

32. Alcock, B.; Cabrera, N.O.; Barkoula, N.-M.; Peijs, T. *Compos. Sci. Technol.* **2006**; 66: 1724-1737.

33. Peijs, T. *Materials Today* **2003**; 6: 30-35.

34. Gong, Y; Yang, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**; 118: 3357-3363.

35. Mondadori, N.M.L.; Nunes, R.C.R.; Canto, L.B.; Zattera, A.J. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2011**; 25: 747-764.

36. Asmatulu, E.; Twomey, J.; Overcash M. *J. Compos. Mater*. **2013**; 0: 1-16

37. Romhany, G.; Barany, T.; Czigany, T.; Karger-Kocsis, J. *Poly. Adv. Technol.* **2007**; 18: 90-96.

38. Izer, A.; Barany, T.; Varga, J. *Compos. Sci. Technol.* **2009**; 69: 2185–2192.

39. Barany, T.; Czigany, T.; Karger-Kocsis, *J. Prog. Polym. Sci*. **2010**; 35: 1288-1310.

40. Bhattacharyya, D.; Maitrot, P.; Fakirov, S. *eXPRESS Polym. Lett.* **2009**; 8: 525–532.

41. Gong, Y.; Yang, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**; 118: 3357–3363.

42. Fakirov S. *Macromol. Mater. Eng.* **2013**; 298: 9–32.

43. Chen, J.C.; Wu, C.M.; PU, F.C.; Chiu, C.H. *eXPRESS Polym. Lett.* **2011**; 5: 228–237.

44. Zhang, J.M.; Peijs, T. *Compos. Part A-Appl. S.* **2010**; 41: 964-972

45. Kmetty, A.; Tabi, T.; Kovacs, J. G.; Barany, T. *Express Polym. Lett.* **2013**; 7: 134–145.

46. Abo El-Maaty, M.I.; Basset, D.C.; Olley, R. H.; Hine, P.J.; Ward, I. M. *J. Mater. Sci.* **1996**; 31: 1157-1163.

47. Sterzyński, T.; Śledź, I. *Polimery* **2007**; 52: 443-452.

48. Błędzki, A.K.; Ries, A.; Paßmann, D. *Polimery* **2011**, 56, 369-374.

49. Yan, R. J.; Hine, P. J.; Ward, I. M.; Olley, R. H.; Bassett, D. C. *J. Mater. Sci.* **1997;** 32: 4821-4831.

50. Xu, T.; Farris, R. *J. Polym. Eng. Sci.* **2007**; 47: 1544-1553.

51. Abraham, T.; Banik, K.; Karger-Kocsis, *J. eXPRESS Polym. Lett.* **2007;** 1: 519–526.

52. Milewski, J.V.; Katz, H.S. *Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics*; van Nostrand Reinhold **1987**: 231-286

53. Matabola K.P.; De Vries A.R.; Moolman F.S.; Luyt, A.S. *J. Mater. Sci.* **2009**; 44: 6213–6222.

54. McCardle, R.; Bhattacharyya, D.; Fakirov, S. *Macromol. Mater. Eng.* **2012;** 297: 711-723.

55. Shields, R.J.; Bhattacharyya, D.; Fakirov, S. *J. Mater. Sci.* **2008;** 43: 6758-6770.

56. Fakirov, S.; Duhovic, M.; Maitrot, P.; Bhattacharyya, D. *Macromol. Mater. Eng.* **2010;** 295: 515-518.

57. Fakirov, S.; Bhattacharyya, D.; Shields, R.J. *Colloids Surf. A* **2008;** 313-114:2-8.

58. Evstatiev, M.; Angelov, I.; Friedrich, K. *Polym. Eng. Sci.* **2010**; 50: 402-410.

59. Wang, J.; Mao, Q.; Chen, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**; 130: 2176-2183.

60. Kmetty, A.; Barany, T.; Karger-Kocsis, J. *Prog. Polym. Sci.* **2010**; 35: 1288-1310.

61. Karger-Kocsis, J.; Barany, T. *Compos. Sci. Technol.* **2014**; 92: 77-94.

62. Barany, T.; Izer, A.; Karger-Kocsis, J. *Polym. Test*. **2009;** 28: 176-182.

63. Dasdemir, M.; Maze, B.; Anantharamaiah, N.; Pourdeyhimi, B. *J. Mater. Sci.* **2011**; 46: 3269–3281.

64. Sam, S.T.; Nuradibah, M.A.; Ismail, H.; Noriman, N.Z. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2014**; 53: 631-644.

Pozostałe publikacje:

65. Abraham, T.N.; Siengchin, S.; Karger-Kocsis, J. *J. Mater. Sci.* **2008**; 46: 3697-3703.

66. Alcock, B.; Cabrera, N.O.; Barkoula, N.M.; Peijs, T. *Appl. Compos. Mater.* **2009**; 16: 117-134.

67. Alcock, B.; Cabrera, N.O.; Barkoula, N.M.; Reynolds, C.T.; Govaert, L.E.; Peijs, T. *Compos. Sci. Technol.* **2007**; 67: 2061-2070.

68. Alcock, B.; Cabrera, N.O.; Barkoula, N.M.; Spoelstra, A.B.; Loos, J.; Peijs, T. *Compos. Part A* **2007**; 38: 147-161.

69. Allison, S.W.; Ward, I.M. *Brit. J. Appl. Phys*. **1967**; 18: 1151-1164.

70. Amornsakchai, T.; Basset, D.C.; Olley, R.H.; Hine, P.J.; Ward, I.M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**; 78: 787-793.

71. Barany, T.; Izer, A.; Karge-Kocsis, J. *Polym. Test.* **2009**; 28: 176-182.

72. Barany, T.; Izer, A.; Manyhard, A. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**; 101: 255-263.

73. Bocz, K.; Toldy, A.; Kmetty, A.; Barany, T.; Igricz, T.; Marosi, G. *Polym. Degrad. Stabil.* **2012**; 97: 221-227.

74. Cai, J.; Jia, M.; Xue, P.; Ding, Y.; Jin, X. J. Thermoplast. Compos. **2014**; 27:1321-1333.

75. Chen, J.C.; Wu, C.M.; Pu, F.C.; Chiu, C.H. *Express Polym. Lett.* **2011**; 5: 228-237.

76. Dancheva, N.; Oliveira, M.J.; Carneiro, O.S.; Pouzada, A.S.; Denchev, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**; 115: 2918-2932.

77. Dencheva, N.; Denchev, Z.; Pouzada, A.S.; Sampiao, A.S.; Rocha, A.M. *J. Mater. Sci.* **2013**; 48: 7260-7273.

78. Devaux, E., Caze, C. *Compos. Sci. Technol.* **1999**; 59: 879-882.

79. Fakirov, S. *Compos. Sci. Technol.* **2013**; 89: 211-225.

80. Fakirov, S. *Express Polym. Lett.* **2011**; 5: 479.

81. Fakirov, S.; Miro, D.; Maitrot, P.; Bhattacharyya, S. *Macromol. Mater. Eng.* **2010**; 295: 515-518.

82. Friedrich, F.; Ueda, E.; Kamo, H.; Evstatiev, M.; Krasteva, M.; Fakirov, S. *J. Mater. Sci.* **2002**; 37: 4299-4305.

83. Fuchs, C.; Bhattacharyya, D.; Fakirov, S. *Compos. Sci. Technol.* **2006**; 66: 3161-3171.

84. Ghasemi, H.; Carreau, P.J.; Kamal, M.R. *Polym. Eng. Sci.* **2012**;372-384.

85. Gilbert, J.L.; Ney, D.S.; Lautenschlager, P. *Biomaterials* **1995**; 16: 1043-1055.

86. Gong, Y.; Yang, G. *J. Mater. Sci.* **2010**; 45: 5237-5243.

87. Hao, X.Q.; Zheng, G.Q.; Dai, K.; Jia, Z.H.; Jia, Q.; Chen, J.B.; Liu, C.T.; Shen, C.Y. *Express Polym. Lett.* **2011**; 5: 1017-1026.

88. Hine, P.J.; Broome, V.; Ward, I.M. *Polymer* **2005**; 46: 10936-10944.

89. Hine, P.J.; Ward, I.M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**; 91: 2223-2233.

90. Hine, P.J.; Ward, I.M. *J. Mater. Sci.* **1996**; 31: 371-379.

91. Hine. P.J.; Astruc, A.; Ward, I.M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93: 796-802.

92. Houshyar, S.; Shanks, R.A.; Hodzic, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**; 96: 2260-2272.

93. Houshyar, S.; Shanks. R.A. *Polym. Int.* **2004**; 53: 1752-1759.

94. Houshyar, S.; Shanks. R.A.; Hodzic, A. *Macromol. Mater. Eng*. **2005**; 290: 45-52.

95. Izer, A.; Barany, T. *Express Polym. Lett.* **2010**; 4: 210-216.

96. Jenkins, M.J.; Hine, P.J.; Hay, J.N.; Ward, I.M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**; 99: 2789-2769.

97. Kabeel, M.A.; Basset, D.C.; Olley, R.H.; Hine, P.J.; Ward, I.M. *J. Mater. Sci.* **1994**; 29: 4694-4699.

98. Kmetty, A.; Barany, T.; Karger-Kocsis, *J. Compos. Sci. Technol.* **2012**; 73: 72-80.

99. Lacroix, F.v.; Loos, J.; Schulte, K. *Polymer* **1999**; 40: 843-847.

100. Le Bozec, Y.; Kaang, S.; Hine, P.J.; Ward, I.M. *Compos. Sci. Technol.* **2000**; 60: 333-344.

101. Li, H.; Zhang, X.; Duan, Y.; Wang, D.; Li, L.; Yan, S. *Polymer* **2004**: 8059-8065.

102. Li, H.; Zhang, X.; Kuang, X.; Wang, J.; Wang, D.; Li, L.; Yan, S. *Macromolecules* **2004**; 37: 2847-2853.

103. Li, R.; Yao, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**; 107: 2909-2916.

104. Li, R.; Yao, D.; Sun, Q.; Deng, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**; 119: 3101-3112.

105. Li, Z.M.; Yang, M.B.; Feng, J.M.; Yang, W.; Huang, R. *Mater. Res. Bull.* **2002**; 37: 2186-2197.

106. Li, Z.M.; Yang, M.B.; Lu, L.; Feng, J.M.; Huang, R. *Mater. Lett.* **2002**; 56: 756-762.

107. Liu, Y.; Cheng, B.; Wang, N.; Kang, W.; Zhang, W.; Xing, K.; Yang, W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**; 124: 296-301.

108. Loos, J.; Schimanski, T.; Hofman, J.; Peijs, T.; Lemstra, P.J. *Polymer* **2001**; 42: 3827-3834.

109. Lu, X.; Zhang, M.Q.; Rong, M.Z.; Yue, D.L.; Yang, G.C. *Polym. Polym. Compos.* **2004**; 12: 297-308.

110. Malkovich, N.; Chavers, R.; Battjes, K.; Bubeck, R. *ANTEC* **2004**: 2679-2682.

111. Manyhard, A.; Varga, J.; Liber, A.; Belina, G. *Eur. Polym. J.* **2005**; 41: 669-677.

112. Matabola, K.P.; De Vries, A.R.; Luyt, A.S.; Kumar, R. *Express Polym. Lett.* **2011**; 5: 635-642.

113. Modadori, N.M.L.; Nunes, R.C.R.; Zattera, A.J.; Oliveira, R.V.B.; Canto, L.B. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**; 109: 3266-3274.

114. Nagarajan, P.; Yao, D. *ANTEC* **2005**: 1559-1563.

115. Nanthagopal, V.; Senthilram, T.; Giri Dev, V.R. *J. Thermoplast. Compos.* **2013**: 1-11.

116. Narh, K.A.; Li, Z *Polym. Compos.* **2000**; 21: 751-761.

117. Pegoretti, A. *Express Polym. Lett.* **2007**; 11: 710.

118. Pegoretti, A.; Ashkar, M.; Migliaresi, C.; Marom, G. *Compos. Sci. Technol.* **2000**; 60: 1181-1189.

119. Puente Orench, I.; Balta Calleja, F.J.; Hine, P.J.; Ward, I.M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**; 100: 1659-1663.

120. Quan, H.; Li, Z.M.; Yang, M.B.; Huang, R. *Compos. Sci. Technol.* **2005**; 999-1021.

121. Satapathy S.; Nando, G.B.; Jose, J.; Nag, A. *J. Reinf. Plast. Comp.* **2008**; 27: 967-984.

122. Saujanya, C.; Radhakrisjnan, S. *Polymer* **2001**; 42: 4537-4548.

123. Schneider, C.; Kazemahvazi, S.; Akermo, M.; Zenkert, D. *Polym. Test.* **2013**; 32: 221-230.

124. Song, C.H.; Isayev, A.I. *Polymer* **2001**; 42: 2611-2619.

125. Stellbrink, K.K.U.; Hausser, G.; Steegmuller, R. *J. Thermoplast. Compos.* **1999**; 12:188-200.

126. Stocchi, A.; Pettarin, V.; Izer, A.; Barany, T.; Czigany, T.; Bernal, C. *J. Thermoplast. Compos.* **2011**; 24: 805-818.

127. Suh, N.P.; Mosleh, M.; Arinez, J. *Wear* **1998**; 214: 231-236.

128. Sun, X.; Li, H.; Zhang, X.; Wang, J.; Wang, D.; Yan, S. *Macromolecules* **2006**; 39: 1087-1092.

129. Swolfs, Y.; Crauwels, L.; Gorbatikh, L.; Verpoest, I. *Compos. Part A* **2013**; 53: 129-136.

130. Taylor, J.E.; Romo-Uribe, A.; Libera, M.R. *Polym. Adv. Technol.* **2003**; 14: 595-600.

131. Teckoe, J.; Olley, R.H.; Bassett, D.C.; Hine, P.J.; Ward, I.M. *J. Mater. Sci.* **1999**; 34: 2065-2073.

132. Vaikhanski, L.; Lesko, J.J.; Nutt, S.R. *Compos. Sci. Technol.* **2003**; 63: 1403-1410.

133. Vaisman, L.; Gonzales, M.F.; Marom, G. *Polymer* **2003**; 44: 1229-1235.

134. Xu, T.; Farris, R.J. *J. Compos. Mater.* **2005**; 39: 1204-1220.

135. Xu, T.; Farris, R.J. *J. Polym. Sci. Part B* **2005**; 43: 2767-2789.

136. Zhao, R.; Wadsworth, L.C.; Sun, C. Zhang, D. *Polym. Int.* **2003**; 52: 133-137.