

MECHANIKA

**CZASOPISMO TECHNICZNE**  
**TECHNICAL TRANSACTIONS**  
MECHANICS

WYDAWNICTWO

POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

1-M/2009

ZESZYT 3

ROK 106

ISSUE 3

YEAR 106

WIESŁAWA CIESIŃSKA, BARBARA LISZYŃSKA,  
JANUSZ ZIELIŃSKI, GRZEGORZ MAKOMASKI\*

## BADANIA REOLOGICZNE POLIOLEFIN

### THE RHEOLOGICAL INVESTIGATION OF POLYOLEFINS

#### Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości reologicznych wybranych handlowych gatunków poliolefin i odpadów poliolefinowych, oznaczonych za pomocą reometru rotacyjnego. Wykonano pomiary w trybie płynięcia w funkcji szybkości ścinania oraz w trybie oscylacji z dynamiczną zmianą częstotliwości oraz w funkcji temperatury. Wyznaczono m.in. przebiegi krzywych lepkości, lepkość zerową, granicę płynięcia i energię aktywacji przepływu lepkiego. Na podstawie wyznaczonych właściwości podjęto próbę oceny właściwości przetwórczych badanych tworzyw.

*Słowa kluczowe: poliolefiny, odpady tworzyw sztucznych, właściwości reologiczne, reometr rotacyjny*

#### Abstract

In this work rheological properties of selected commercial types of polyolefins as well as polyethylene and polypropylene waste were presented. A rotation rheometer was used to study polyolefins in the steady state flow mode with controlled shear rate and in the oscillation mode with frequency sweep and with temperature ramp. Viscosity curves, zero shear-rate viscosity, yield stress and energy of activation of viscous flow were determined. Basing upon determined properties an attempt was made to estimate processing properties of tested materials.

*Keywords: polyolefins, plastic waste, rheological properties, rotation rheometer*

\* Dr inż. Wiesława Ciesińska, dr inż. Barbara Liszyńska, prof. dr hab. inż. Janusz Zieliński, mgr inż. Grzegorz Makomaski, Instytut Chemii w Płocku, Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Politechnika Warszawska.

## 1. Wprowadzenie

Uzyskanie wyrobów wysokiej jakości z polimerów termoplastycznych wymaga poznania właściwości przetwórczych surowca. W przypadku tworzyw termoplastycznych, a także odpadów użytkowych szczególnie ważnym jest ustalenie ich zdolności do płynięcia. W Instytucie Chemii Politechniki Warszawskiej w Płocku prowadzone są badania nad wykorzystaniem odpadów, m.in. poliolefinowych, do otrzymywania materiałów użytkowych o charakterze izolacyjno-uszczelniającym [1-3]. Wyznaczane są, np. właściwości termomechaniczne i reologiczne użytkowych odpadów poliolefin. Rozwój techniki i postęp naukowy umożliwia coraz dokładniejsze badania właściwości reologicznych, m.in. materiałów polimerowych i substancji bitumicznych. Na ich podstawie ustalane są nie tylko warunki przetwórstwa, ale również parametry struktury makrocząsteczek polimeru.

Celem badań było określenie właściwości przetwórczych wybranych handlowych gatunków i odpadów poliolefin na podstawie badań reologicznych przeprowadzonych za pomocą reometru rotacyjnego.

## 2. Część doświadczalna

Badania wykonano dla poliolefin produkowanych przez Basell Orlen Polyolefins:

- polietylenu dużej gęstości, o wskaźnikach szybkości płynięcia z zakresu 0,4–1,0g/10 min (190°C; 5kg),
- polipropylenu o wskaźnikach szybkości płynięcia z zakresu 3,0–12,0 g/10 min (230°C, 2,16kg) oraz

tworzyw odpadowych pochodzących z przemysłu motoryzacyjnego, rozdrobionych w firmie Drewnex Recykling Plastics, Dąbrowa Górnicza:

- polietylenu dużej gęstości o wskaźniku szybkości płynięcia 1,1g/10 min (190°C; 5kg),
- polipropylenu, zawierającego 25–30% mas. talku, o wskaźniku szybkości płynięcia 10,6 g/10 min (230°C, 2,16kg).

Poliolefiny badano prowadząc pomiary właściwości reologicznych w trybie płynięcia i w trybie oscylacji, za pomocą reometru rotacyjnego AR 2000 firmy TA Instruments, stosując układ pomiarowy płytka–płytko o średnicy 25mm i szczelinie 1 mm. Próbkę do badań wykonano metodą wtrysku. Pomiary w trybie płynięcia przeprowadzono w wybranej temperaturze w zakresie 190–230°C, przy szybkości ścinania  $1,25 \times 10^{-3}$ –125 s<sup>-1</sup>. W trybie oscylacji pomiary prowadzono w funkcji temperatury (160–250°C) oraz w funkcji częstotliwości (0,1–100 Hz).

## 3. Wyniki badań

W tabeli 1 i na rys. 1 przedstawiono wybrane właściwości badanych poliolefin.

Tabela 1

## Wybrane wielkości wyznaczone na podstawie pomiarów reologicznych poliolefin

Badany materiał (masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR, [g/10 min.])	Lepkość zerowa, [Pa·s], (temperatura po- miaru)	Granica płynię- cia*, [Pa] (temperatura pomiaru)	Energia ak- tywacji**, [kJ/mol]
PP (MFR=3,00)	6831 (T=210°C)	182 (T=210°C)	30,9
PP (MFR=3,40)	7079 (T=210°C)	178 (T=210°C)	31,5
Odpad PP (MFR=10,60)	7799 (T=190°)	128 (T=190°C)	16,9
PP (MFR=12,00)	1685 (T=210°C)	39 (T=210°C)	26,8
PE HD (MFR=0,40)	57170 (T=190°)	7601 (T=190°)	22,3
PE HD (MFR=1,00)	10890 (T=190°)	906 (T=190°C)	8,3
Odpad PE HD (MFR=1,13)	10840 (T=190°)	1308 (T=190°)	7,2

\* granica płynięcia wyznaczona z równania Herschel-Bulkley'a na podstawie krzywych płynięcia  $\tau=f(\dot{\gamma})$

\*\* energia aktywacji wyznaczona z równania Arrheniusa, na podstawie przebiegu zależności  $\ln \eta = f(1/T)$

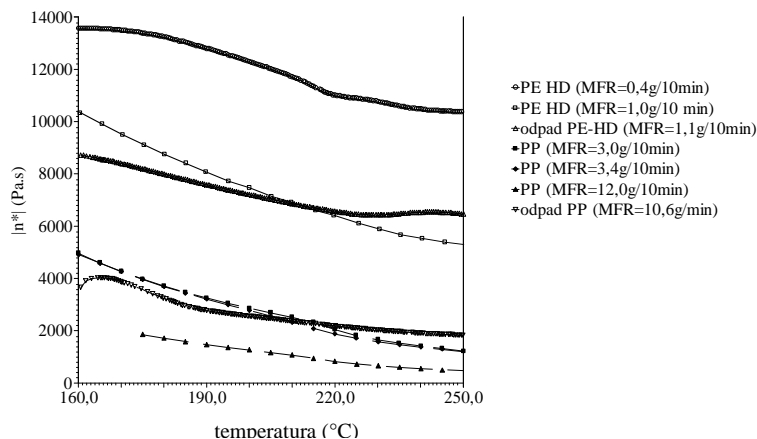
Rys. 1. Zależności lepkości zespolonej ( $\eta^*$ ) poliolefin od temperatury

Fig. 1. The complex viscosity ( $\eta^*$ ) of polyolefins in relation to temperature

#### 4. Omówienie wyników i wnioski

Pomiary właściwości reologicznych prowadzone za pomocą reometru rotacyjnego można wykorzystać do oceny zdolności przetwórczej poliolefin, zarówno gatunków handlowych jak i odpadów użytkowych oraz oceny parametrów struktury makrocząsteczek. Pomiary w trybie płynięcia umożliwiają przede wszystkim wyznaczenie przebiegu krzy-

wych lepkości, a na ich podstawie m.in. lepkości zerowej oraz granicy płynięcia, wielkości ważnych z punktu widzenia przetwórstwa. Największą lepkością i energią aktywacji odznaczają się tworzywa o najmniejszym wskaźniku szybkości płynięcia, co jest spowodowane silniejszymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi w tworzywach o większej lepkości wynikającymi z większego ciężaru cząsteczkowego polimeru. Gatunki te można uznać za trudniej przetwarzalne. Najmniejszą energią aktywacji odznaczał się odpad polipropylenu. Im mniejsza jest energia aktywacji, tym łatwiej jest przeprowadzić badany materiał w stan plastyczny. Porównując wyniki uzyskane dla badanych polietylenów można zauważyć, że tworzywa o podobnym wskaźniku szybkości płynięcia odznaczają się podobnymi wartościami lepkości zerowej oraz energii aktywacji.

Pomiary dynamiczne w trybie oscylacji umożliwiają wyznaczenie m.in. modułów zachowawczego ( $G'$ ) i stratności ( $G''$ ), współczynnika tłumienia ( $\tan \delta$ ) oraz lepkości zespolonej ( $\eta^*$ ), a na ich podstawie określenie właściwości lepkich i sprężystych oraz pośrednio parametrów struktury makrocząsteczek. Przeprowadzone pomiary w trybie oscylacji polipropylenów handlowych wskazały, że polipropylen o wskaźniku szybkości płynięcia (MFR=12,0g/10min), w porównaniu z pozostałymi, odznaczał się mniejszą wartością modułu zachowawczego, większą częstotliwością krytyczną oraz szerszym zakresem częstotliwości, dla których polimer odpowiada na zadane odkształcenie w sposób lepki. Potwierdza to różnice w strukturze makrocząsteczek, m.in. średnich ciężarów cząsteczkowych badanych polipropylenów.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że odpady polietylenu dużej gęstości i polipropylenu odznaczają się, w porównaniu do handlowych poliolefin, mniejszymi wartościami lepkości zerowej i energii aktywacji i stosunkowo łatwo przechodzą w stan upłynnienia, co jest korzystne przy ich dalszym wykorzystaniu do otrzymywania m.in. materiałów o charakterze izolacyjno-uszczelniającym.

*Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2010  
jako Projekt Badawczy Zamawiany PBZ-MNiSW-5/3/2006*

#### Literatura

- [1] Gurdzińska E., Zieliński J., Liszyńska B., Osowiecka B., Brzozowska T., Ciesińska W., *Otrzymywanie jednorodnych kompozytów złożonych z odpadów tworzyw sztucznych i ciężkich frakcji naftowych*, Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 2008, 109-112.
- [2] Zieliński J., Gurdzińska E., Liszyńska B., Osowiecka B., Ciesińska W., *Odpady tworzyw sztucznych jako modyfikatory substancji bitumicznych*, 6. Środkowo-Europejska Konferencja Recykling i odzysk materiałów polimerowych, Ustroń-Jaszowiec 2007.
- [3] Ciesińska W., *Thermorheological studies on polymeric blends*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 93 (2008) 3, 747-751.