

CHARAKTERIZACE REOLOGICKÉHO CHOVÁNÍ SMĚSÍ HMW-PP/HMS-PP PRO PŘÍPRAVU PLASTOVÝCH PĚN

PONGPRAPAT PIYAMANOCHA^a, TOMÁŠ SEDLACEK^a, PETR FILIP^b a PETR SAHA^a

^a Centrum polymerních systémů, Univerzitní institut, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Nad Ovčírnou 3685, 760 01 Zlín, ^b Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, v.v.i., Pod Patankou 30/5, 166 12 Praha
sedlacek@ft.utb.cz

Klíčové slova: polypropylenová pěna, morfologie pěny, reologické chování, tlakově závislá smyková viskozita, deformační zpevnění

Abstrakt

Morfologie polymerních pěn vyjádřená velikostí pórů a hustotou je ovlivňována jak reologickými vlastnostmi výchozích polymerních materiálů, tak i zpracovatelskými podmínkami. V této práci bylo pro určení smykové viskozity a tlakově závislého tokového chování použito modifikovaného kapilárního reometru s regulací protitlaku. Elongační viskozita testovaných materiálů byla měřena na rotačním Sentmanatově extenzionálním reometru. Směsi polypropylenů o vysoké molekulární hmotnosti a vysoké pevnosti taveniny byly chemicky lehčeny za současného vytlačování na dvoušneku se souběžným smyslem otáčení. Pro extruzi bylo využito speciálně navržené hlavy se slit kapilárou vybavené restričním válcem umožňujícím zvýšení tlaku v polymerní tavenině. Smykové chování, deformační zpevnění a tlak působící na taveninu byly vyhodnoceny jako klíčové faktory pro optimalizaci procesu přípravy pěn. Výsledná morfologie polypropylenových pěn je pak dána nejen koalescencí a nukleací bublin související s poměrem vstupních materiálových složek, ale také nastavením vhodných zpracovatelských podmínek.

Úvod

Atraktivní polymerní materiál nacházející stále větší uplatnění v oblasti medicíny je polypropylen (PP). Může za to především jeho biokompatibilita, odpovídající tuhost a rázová houževnatost, výborná chemická odolnost a sterilizovatelnost v kombinaci s přijatelnou cenou. Většina produktů z homo-PP je nicméně připravována v kompaktní pevné formě spíše než ve formě pěn, což souvisí s obtížemi při zpracování pěn v důsledku významného vlivu elongačního chování¹. Běžný lineární PP má poměrně nízkou elongační viskozitu a pevnost

taveniny, z toho důvodu je tak náchylný k lomům tenkých částí během zpracování, a to obzvláště při koalescenci a praskání bublin. Jako vhodná modifikace se jeví využití komerčně dostupného polypropylenů s vysokou pevností taveniny (HMS) PP. Jelikož však tento materiál má vyšší cenu než lineární PP, dochází pak obecně k hledání kompromisu skrze míchání obou materiálů. Podle Münstedta² deformační zpevnění zvyšuje odolnost tenkých vrstev materiálů během zpracování. Také další autoři^{3–5} poukazují na to, že deformační zpevnění a pevnost taveniny mají tendenci zabraňovat koalescenci bublin při procesu jejich růstu. Při optimalizaci přípravy pěnových produktů je tedy důležité optimalizovat reologické vlastnosti výchozích materiálů. Do dnešního dne byla malá pevnost taveniny PP kompenzována např. použitím nanoplňiv^{6,7}, nebo bylo zvýšeno deformační zpevnění PP použitím směsi lineárního a rozvětveného PP (cit.^{8,9}). Bylo prokázáno, že použitím směsi různých PP může být dosaženo lepších reologických vlastností než při použití čistého PP.

Obecně je viskozita klíčovou charakteristikou tavenin polymerů. Její závislost na teplotě je běžně brána v úvahu. V kontrastu s tímto je tlakový efekt na vlastnosti toku polymerní taveniny často opomíjený. Toto zjednodušení je dostatečně pro standardní nízkotlaké technologie, jako např. extruze, vyfukování nebo odlévání. Nicméně v případě vytlačování polymerní pěny hrají tlakové podmínky klíčovou roli pro finální morfologii pěny. Z tohoto pohledu je potřeba do popisu reologického chování zavádět také vliv tlaku a odvodit odpovídající matematické modely^{10–13}.

V této práci byly použity dva druhy polymerů a to lineární vysokomolekulární (HMW) a rozvětvený (HMS) polypropylen. Zpracování proběhlo na speciálně upraveném zařízení zajišťujícím možnost popsání jak smykového toku, tak i efektu tlakové závislosti viskozity taveniny. Oba typy PP byly smíchány v různých koncentračních poměrech, což umožnilo optimalizaci výsledného materiálu pro přípravu polymerních pěn a bylo rozšířeno zpracovatelské okno HMW-PP (cit.¹⁴). Morfologie připravených pěn byla určena s využitím optické mikroskopie a navzájem porovnána.

Experiment

Materiály

Pro experimentální práce byly použity dva typy polypropylenů od společnosti Borealis Polyolefine, Rakousko. První z nich byl lineární HMW typ (BE52) s molekulární hmotností $1\,300\,000\text{ g mol}^{-1}$ a indexem toku taveniny $0,3\text{ g min}^{-1}$; druhý pak rozvětvený HMS typ

(Daploy WB130HMS) s indexem toku taveniny $2,0 \text{ g min}^{-1}$. Jejich směsi 30/70 (zkracuje se HMW/HMS 3/7) a 70/30 (HMW/HMS 7/3) v hmotnostních % byly připraveny na dvoušnekovém vytlačovacím stroji Brabender TSE 20/40 (Brabender GmbH & Co. KG, Německo). Pro účely dalších experimentů byly takto připravené směsi vylišovány do desek o tloušťce 1 mm. Pro určení mísitelnosti a stanovení charakteristických teplot tavenin bylo využito diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC, Pyris1, Perkin Elmer, USA) v teplotním rozpětí 20 až $210 \text{ }^\circ\text{C}$ při rychlosti ohřevu a chlazení $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, která byla za účelem snížení teplotní degradace testovaných materiálů provedena v dusíkové atmosféře. Teploty tání a krystalizace byly určeny z pozice píků při druhém skenování, což eliminovalo efekt tepelné historie vzorků.

Reologická studie

Smyková viskozita byla stanovena pomocí kapilárního reometru (Rosand RH7-2, Malvern Instruments, Velká Británie) modifikovaného zařízením pro regulaci protitlaku, umožňujícím tak určení tlakově závislého tokového chování viskozity, detailně popsáno ve článku Sedláčka a spol.¹². Pro určení tlakově závislé smykové viskozity polymerní taveniny byly použity kapiláry o průměru 1 mm s poměrem délky a průměru (L/D) 20 a 0,14. Zdánlivá smyková viskozita byla určena v rozsahu rychlostí smykových deformací od 35 do 3500 s^{-1} při teplotě $210 \text{ }^\circ\text{C}$ (teplota zaručující provedení měření v celém rozsahu pro všechny vzorky). Skutečná rychlost smykové deformace byla spočtena s pomocí Rabinowitchovy korekce.

Elongační viskozitní chování bylo určeno pomocí rotačního extenzionálního reometru typu Sentmanat (MCR501 Physica, Anton Paar, Rakousko), u nějž jsou vzorky mezi dvěma proti sobě rotujícími válci namáhány jednoosým namáháním. Měření probíhalo při rychlostech deformace od $0,1$ do 10 s^{-1} při $190 \text{ }^\circ\text{C}$ (teplota při přípravě polymerní pěny) v atmosféře dusíku.

Vytlačování pěny

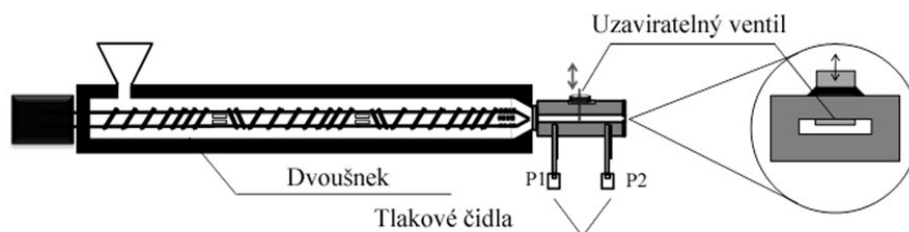
PP pěna byla připravena na dvoušnekovém vytlačovacím stroji se stejným smyslem otáčení (KETSE 20/40, Brabender), což zaručovalo optimální efektivitu

zamíchání použitých nadouvad. Napěnění bylo dosaženo použitím chemického nadouvadla azodikarbonamidu (Sigma-Aldrich Co. Ltd) o koncentraci 0,5 hm.%. Vytlačovací hlava byla opatřena kapilárou (navrženou na UTB Zlín) s obdélníkovým kanálem o průřezu 25×2 (š \times v) o délce 100 mm. Podél kapiláry byla v rozestupu 30 mm instalována tři tlakové čidla. Vytlačovací hlava dále obsahovala nastavitelný uzavírací ventil (viz obr. 1) umožňující změnu tlaku polymerní taveniny na vstupu do hlavy (P_1 , obr. 1), zatímco na výstupu (P_2 , obr. 1) zůstával tlak přibližně stejný. Použitý redukční ventil byl v průběhu vytlačování nastaven do tří různých poloh: plně otevřeno, otevřeno na půl a plně uzavřeno. Tímto způsobem bylo umožněno určení tlakového efektu na tokové chování v průběhu vytlačování. Rychlost otáčení šneku se měnila v rozmezí od 20 do 50 ot/min a v souvislosti s tím, tak mohl být vyhodnocen vliv rychlosti smykové deformace na výslednou morfologii pěny. Vytlačovací teplota směrem od násypky k hlavě byla nastavena následovně: 175/180/185/190/190 $^\circ\text{C}$. Připravená extrudovaná pěna byla po výstupu z vytlačovací hlavy ochlazována proudem studeného vzduchu při pokojové teplotě. Morfologie pěny byla charakterizována pomocí digitálního mikroskopu Leica DVM2500 (Leica, Německo) a dále u ní byla stanovena objemová hustota podle normy ASTM D792.

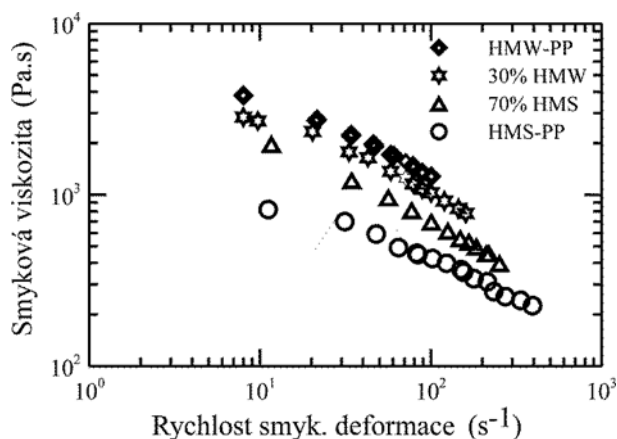
Výsledky a diskuse

Mísitelnost testovaných PP směsí může být vyhodnocena z výsledků DSC analýzy. HMW-PP a HMS-PP reprezentují mísitelný pár polymerů díky rozdílným teplotám tání ($163,7 \text{ }^\circ\text{C}$ a $160,2 \text{ }^\circ\text{C}$) i krystalizace ($124,4 \text{ }^\circ\text{C}$ a $129,7 \text{ }^\circ\text{C}$), zatímco jejich směsi vykazují střední hodnoty. Rozdíly v teplotách tání a krystalizace u PP jsou způsobeny efektem rozvětvených struktur v HMS-PP a poměrně vysokou molekulární vahou HMW-PP.

Tokové křivky určené z dat získaných jak při extruzi čistých PP, tak jejich směsí, jsou zobrazeny na obr. 2. Můžeme zde vidět základní monotónní pokles skutečné viskozity s rostoucí rychlostí smykové deformace u všech testovaných vzorků (pseudoplastické chování). Nulová smyková viskozita η_0 a smyková viskozita HMW-PP je výrazně vyšší než u HMS-PP v celém rozsahu rychlostí



Obr. 1. Náčrt experimentálního zařízení



Obr. 2. Smyková viskozita polypropylenových vzorků jako funkce rychlosti smykové deformace při teplotě 210 °C

smykových deformací, což souvisí s vyšší molekulovou hmotností. Viskozity jednotlivých směsí pak leží mezi viskozitami obou čistých polymerů, což naznačuje, že platí aditivní pravidlo.

Tlaková závislost smykové viskozity byla ohodnocena pomocí tlakového koeficientu viskozity β vypočteného pomocí fitování experimentálních viskozitních dat při různých tlakových podmínkách modifikovaným Carreauovým modelem:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0 f}{\left[1 + (K_1 f \sqrt{2} \dot{\gamma})^a\right]^{\frac{1-n}{a}}} \quad (1)$$

kde $\eta(\dot{\gamma})$ reprezentuje viskozity jako funkci rychlosti smykové deformace, η_0 představuje viskozitu při nulové rychlosti smykové deformace, $\dot{\gamma}$ je rychlost smykové

deformace, K_1 , n , a a jsou empirické konstanty a f zastupuje exponenciální rovnici:

$$f = e^{\beta P} \quad (2)$$

kde β je tlakový koeficient viskozity a P představuje tlak.

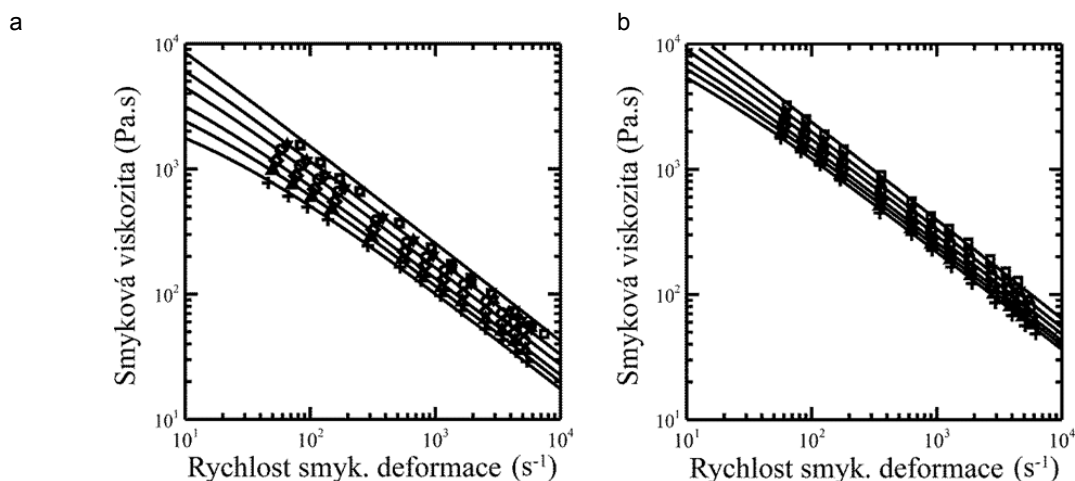
Obecně je tlakově závislá viskozita HMS-PP významně vyšší než u HMW-PP (viz obr. 3). Jak je patrné z tab. I, smyková viskozita při nulové rychlosti smykové deformace se v případě porovnání obou čistých materiálů při 210 °C liší více než desetinásobně. Z této tabulky je také zřejmá platnost aditivního pravidla v případě PP blendů. Z dosažených výsledků je zřejmé, že rozvětvené molekuly HMS-PP jsou téměř 1,5× citlivější k tlakovým změnám než molekuly lineárního HMW-PP, což je v souladu s dřívějším výzkumem provedeným na rozvětveném nízkohustotním polyetylenem (LDPE), jak popsal Sedláček a spol.¹⁵

Na obr. 4 je zobrazeno elongační tokové chování testovaných materiálů. Z výsledků je patrné, že zatímco HMW-PP vykazuje lineární viskoelastické chování v celém rozsahu rychlosti smykových deformací, HMS-PP a testované blendy obsahující HMS-PP vykazují deformačního zpevnění, což je unikátní chování pro polymery s rozvětvenou strukturou. Lze si všimnout, že po

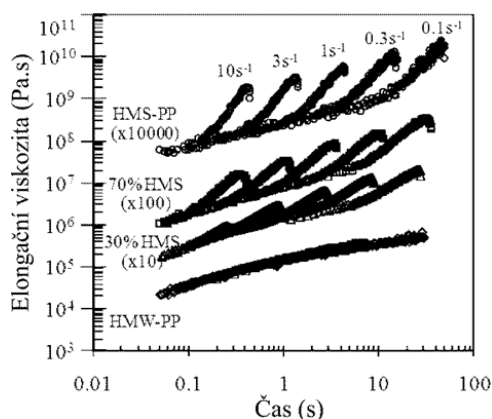
Tabulka I

Nulová smyková viskozita η_0 a parametry tlakové senzitivity viskozity β určeny z tokových dat určených pomocí Carreauova modelu při teplotě 210 °C

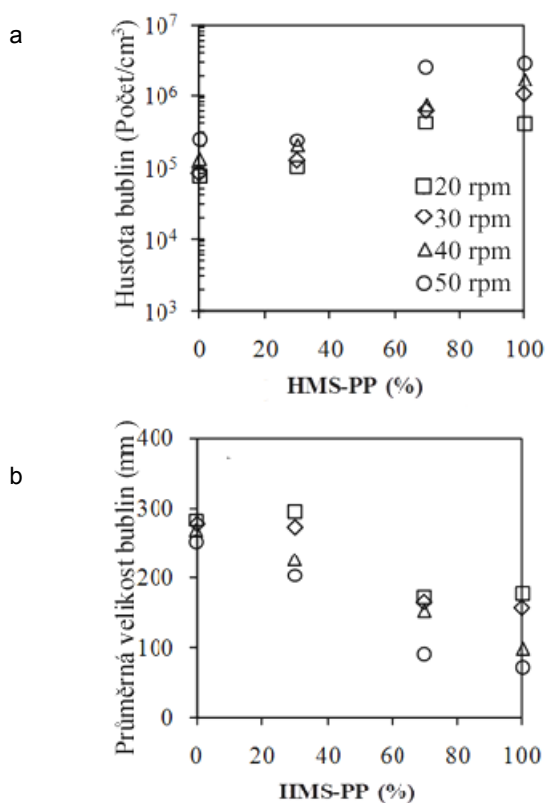
Material	η_0 [Pa s]	β [GPa ⁻¹]
HMS-PP	2240	55,2
HMW/HMS 3/7	5650	52,3
HMW/HMS 7/3	13600	50,1
HMW-PP	39200	38,2



Obr. 3. Tlakově závislá viskozita vs. rychlost smykové deformace pro HMS-PP (a), a HMW-PP (b) při teplotě 210 °C. Plné čáry reprezentují fitování experimentálních dat pomocí modifikovaného Carreauova modelu



Obr. 4. Elongační viskozita HMW-PP, HMS-PP a jejich směsí při teplotě 190 °C



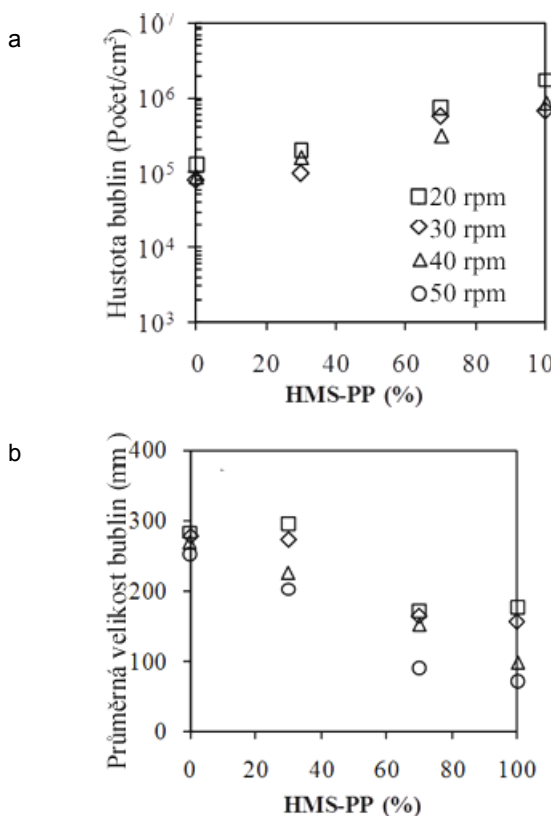
Obr. 5. Hustota bublin a průměrná velikost bublin PP pěn jako funkce % HMS-PP při různých rychlostech otáčení šneků a plně otevřeném uzavíracím ventilu

překročení rychlosti smykové deformace s hodnotou 1 s^{-1} dojde u čistého HMS-PP k náhlému zvýšení elongační viskozity ve srovnání s HMW-PP. Dále je z výsledku zřejmé, že úroveň deformačního zpevnění je úměrné množství HMS ve směsi. S tímto zvýšením viskozity během protažení (deformační zpevnění) souvisí omezení

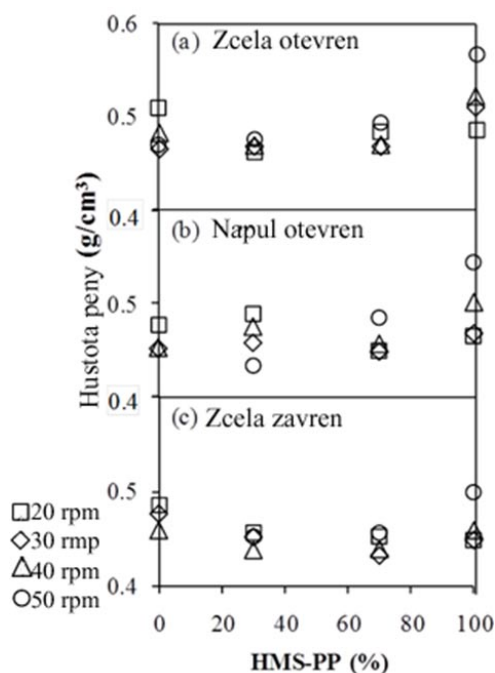
koalescence vznikajících bublin během expanze polymerní pěny.

Přes skutečnost, že polymery s lineární strukturou mají ve srovnání s rozvětvenými polymery vyšší tendenci k nukleaci bublin^{6,16}, tak z důvodu absence deformačního zpevnění, mají stěny právě vznikajících bublin, i přes dostatečně vysokou smykovou viskozitu taveniny HMW-PP, nedostatečnou pevnost proti jejich porušení. Tento fakt se následně projeví významně nižší hustotou pórů u HMW-PP v porovnání s pěnou HMS-PP jak je zřejmé z obr. 5. Tento vliv je patrný stejně tak u blendů obsahujících rozvětvený HMS-PP.

Na obr. 5 je možné porovnat i vliv rychlosti otáčení šneků. Na základě dosažených výsledků můžeme konstatovat, že hustota bublin se zvyšuje se zvyšující se rychlostí otáčení šneků. Tento fakt se dá vysvětlit snížením viskozity taveniny při zvýšené rychlosti smykové deformace, jež souvisí se zvýšením rychlosti nukleace^{17,18}. Z tohoto důvodu může být i při zvyšování produkce pěn, za podmínky zpracování odpovídajícího složení vstupního materiálu, dosaženo vyšší hustoty bublin. Na obr. 5b je znázorněna dosažená průměrná velikost bublin. Zatímco velké bubliny korespondují s nízkou hustotou bublin, malé bubliny odpovídají hustotě



Obr. 6. Hustota bublin a průměrná velikost bublin PP pěn jako funkce % HMS-PP při různých pozicích uzavíracího ventilu při 40 rpm



Obr. 7. Hustota pěny PP jako funkce % HMS-PP při různých rychlostech otáčení šneku a pozicích ventilu

vysoké. Z výsledku je zřejmé, že ze směsi obsahující vysoké množství HMS-PP jsou získány homogenní póry o malé velikosti.

V obr. 6 je skrze vliv polohy redukčního ventilu (plně otevřený, otevřený na půl, plně uzavřený) představen vliv tlaku na velikost pórů a jejich hustotu při rychlosti otáčení šneku 40 ot/min. Zvýšení smykové viskozity taveniny PP způsobené zvýšením tlaku zde patrně souvisí s lineárním poklesem rychlosti nukleace bublin, což se projevuje větší velikostí pórů s menší hustotou. Naměřené hodnoty hustoty PP pěn jsou zobrazeny v obr. 7. Jak je vidět z těchto výsledků, u pěn s vysokým obsahem HMS došlo ke zvýšení hustoty pěny při vyšších rychlostech otáčení šneků.

Snížení rychlosti nukleace bublin u HMS-PP spojené s nižší tendencí bublin ke koalescenci, vede u tohoto materiálu k tvorbě vysoko-hustotních pěn, zatímco pěny s nižší hustotou jsou získány při použití směsi HMW a HMS polypropylenu. Kombinace těchto dvou materiálů tak pomocí různého poměru rozvětvených a lineárních molekul s vysokou molekulovou hmotností poskytuje polypropylenovou směs s nastavitelnými reologickými vlastnostmi pro přípravu pěn s řízenou strukturou.

Závěr

Lineární polypropylen s vysokou molekulovou hmotností (HMW), rozvětvený polypropylen s vysokou

pevností taveniny (HMS) a jejich směsi byly hodnoceny v této studii. Reologické chování studovaných materiálů bylo hodnoceno s ohledem na jejich následné využití pro přípravu polymerních pěn. Standardní měření smykové a elongační viskozity bylo doplněno vyhodnocením tlakových závislostí smykové viskozity. Výsledky ukázaly, že zatímco HMW-PP má vyšší nulovou smykovou viskozitu, HMS-PP s rozvětvenými molekulami vykazuje deformační zpevnění. Tlakové koeficienty viskozity určené pomocí modifikovaného Carreau modelu z dat získaných na kapilárním reometru prokázaly, že viskozitní chování rozvětveného PP (HMS) je v porovnání s lineárním PP mnohem více závislé na tlakových podmínkách toku. Při extruzi polypropylenových pěn bylo zjištěno, že morfologie pěn související s optimalizací rychlosti koalescence bublin může být účinně kontrolována nejen pomocí optimalizace poměru výchozích složek, ale také nastavením vhodných procesních teplotních a tlakových podmínek. Bylo prokázáno, že pevnost taveniny podpořená přítomností deformačního zpevnění PP taveniny je během procesu zpěňování důležitým faktorem eliminujícím protržení stěny vznikající bubliny, následnou koalescenci více bublin a tím se pevnost taveniny stává stěžejním parametrem řídicím velikost pórů a hustotu extrudovaných pěn.

Tento příspěvek/článek byl vytvořen za podpory Operačního programu Vzdělání pro konkurenceschopnost, který je spolufinancován Evropským sociálním fondem (ESF) a státním rozpočtem České republiky, v rámci projektu Pokročilé teoretické a experimentální studie polymerních systémů (reg. číslo CZ.1.07/2.3.00/20.0104), a za podpory Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace, jenž je spolufinancován Evropským fondem regionálního rozvoje (ERDF) a státním rozpočtem ČR, v rámci projektu Centrum polymerních systémů (reg. číslo: CZ.1.05/2.1.00/03.0111).

LITERATURA

1. Tripathi D.: *Practical Guide to Polypropylene*, Rapra Technology Limited 2002.
2. Münstedt H., Kurzbeck S., Stange J.: *Macromol. Symp.* 245-246, 181 (2006).
3. Nam G. J., Yoo J. H., Lee J. W.: *J. Appl. Polymer Sci.* 96, 1793 (2005).
4. Otaguro H., Santos S. G., Yoshiga A., Lima L. F. C. P., Artel B. W. H., Lugao A. B.: *PPS-23 Proceeding* (2007).
5. Pötschke P., Krause B., Stange J., Münstedt H.: *Macromol. Symp.* 254, 400 (2007).
6. Bhattacharya S., Gupta R. K., Jollands M., Bhattacharya S. N.: *Polym. Eng. Sci.* 49, 2070 (2009).
7. Zheng W. G., Lee Y. H., Park C. B.: *J. Appl. Polymer Sci.* 117, 2972 (2010).
8. Park C. B., Cheung L. K.: *Polym. Eng. Sci.* 37, 1

- (1997).
9. Naguib H. E., Park C. B., Panzer U., Reichelt N.: *Polym. Eng. Sci.* 42, 1481 (2002).
 10. Filip P.: *5th IASME/WSEAS Int. Conference Proceeding*, Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment, str. 9–14 (2007).
 11. Filip P.: *6th IASME/WSEAS Int. Conference Proceeding*, Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment, str. 501–506 (2008).
 12. Sedlacek T., Zatloukal M., Filip P., Boldizar A., Saha P.: *Polym. Eng. Sci.* 44, 1328 (2004).
 13. Sedlacek T., Polaskova M., Pivokonsky R., Filip P., Saha P.: *6th IASME/WSEAS Int. Conference Proceeding*, Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment, str. 516–521 (2008).
 14. Polaskova M., Cermak R., Sedlacek T., Obadal M., Saha P.: *6th IASME/WSEAS Int. Conference Proceeding*, Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment, str. 511–515 (2008).
 15. Sedlacek T., Lengalova A., Zatloukal M., Cermak R., Saha P.: *Int. Polym. Process.* 21, 98 (2006).
 16. Spitael P., Macosko C. W.: *Polym. Eng. Sci.* 44, 2090 (2004).
 17. Zirkel L., Münstedt H.: *Polym. Eng. Sci.* 47, 1740 (2007).
 18. Djoumaliiisky S., Christova D., Petrov I., Touleshkov N., Nedkov E.: *Macromol. Sympos.* 181, 493 (2002).

P. Piyamanocha^a, T. Sedlacek^a, P. Filip^b, and P. Saha^a (^a*Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin*, ^b*Institute of Hydrodynamics, Academy of Sciences of the Czech Republic*): **Foaming of Polypropylene Blends: A Rheological Study**

In order to obtain any desired morphological structure of polypropylene foams by extrusion process followed by foaming, a rheological study of the original materials and compounds is an inevitable prerequisite. Series of blends made from high molecular weight linear and high melt strength branched polypropylenes were prepared using a twin screw extruder, and foamed by the use of CO₂. The shear-flow behaviour and strain hardening during elongation were identified as the key factors for controlling of the foaming process. The results of pressure dependent shear-flow studies with the aid of capillary rheometer equipped with backpressure chamber were used as input information for tailoring of compounds suitable for the foaming. The basic morphological parameters as the size of the bubbles and their density might be controlled by an interplay of material composition and processing conditions which both influence the degree of bubble coalescence and nucleation rate.