

# ZESZYTY STUDENCKICH KÓŁ NAUKOWYCH

## Kształtowanie oraz badanie własności mechanicznych kompozytów polimerowych z dodatkiem tlenku tytanu

K. Kuder<sup>a</sup>, E. Michułka<sup>a</sup>, K. Usarek<sup>a</sup>, M. Bilewicz<sup>b</sup>, T. Tański<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

<sup>b</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych  
email: tomasz.tanski@polsl.pl

**Streszczenie:** Celem pracy było wytworzenie polimerowych kompozytów o osnowie poliamidu (PA6) z dodatkiem tlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) oraz analiza wpływu domieszki  $\text{TiO}_2$  na wytrzymałość na rozciąganie oraz twardość otrzymanych materiałów. Materiały uzyskano metodą wtrysku mieszanki PA6 z  $\text{TiO}_2$  o zawartości procentowej dodatku kolejno: 0,5; 1; 1,5; 2 oraz 3%. Przeprowadzono analizę porównawczą wytworzonych materiałów z dodatkiem oraz bez dodatku  $\text{TiO}_2$ . Badania potwierdziły, że im większa zawartość tlenku tytanu, tym wytrzymałość na rozciąganie jest wyższa. Z badań twardości metodą kulkową wynika, że najwyższą twardość otrzymano dla próbki z dodatkiem 3%  $\text{TiO}_2$ , lecz w innych wypadkach wartości twardości wytworzonych materiałów były mniejsze od twardości wytworzonej próbki referencyjnej.

**Abstract:** The aim of this project was to prepare polymeric composites with polyamide (PA6) with titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) and analyze the effect of  $\text{TiO}_2$  addition on tensile properties and hardness of the materials. Materials were obtained by injection molding PA6 with  $\text{TiO}_2$  with a percentage: 0.5, 1, 1.5, 2 and 3%. There was done a comparative analysis of the materials produced with and without addition of  $\text{TiO}_2$ . It was concluded that the higher content of titanium oxide, the higher the tensile strength. Results of hardness tests show that the highest hardness was achieved with 3% addition of  $\text{TiO}_2$ , but in the other cases values of hardness were lower than the hardness of the reference sample.

## 1. WPROWADZENIE

Postęp w zakresie inżynierii materiałowej jest uwarunkowany dynamicznym rozwojem technologii wytwarzania, modyfikowania składu chemicznego oraz procesów obróbki materiałów. Obecnie stawia się coraz większe wymagania w zakresie lepszego dostosowania materiałów i ich własności do przewidywanych warunków pracy. Materiały kompozytowe są coraz szerzej wykorzystywane z powodu ich coraz lepszych własności m.in. mechanicznych oraz cieplnych. Dodatkowo różne metody i parametry wytwarzania kompozytów wpływają na

własności otrzymywanych materiałów, które odpowiadają za zachowanie materiału podczas jego eksploatacji [1, 2].

Do produkcji kompozytów polimerowych zazwyczaj stosuje się żywice, które mogą być termoutwardzalne lub chemoutwardzalne, oraz tworzywa termoplastyczne, do których należy poliamid. Poliamidowa osnowa odpowiada za kształt kompozytu, zapewnia wytrzymałość na ściskanie, utrzymuje razem zbrojenie, przenosi naprężenie zewnętrzne na zbrojenie, zatrzymuje rozprzestrzenianie się pęknięć. Oprócz osnowy polimerowej kompozyt składa się ze zbrojenia, dzięki któremu poprawiają się własności wytrzymałościowe całego materiału. Takie wzmocnienie może być zazwyczaj w postaci cząstek lub włókien. Proces wytwarzania kompozytów na bazie termoplastów w przeciągu ostatnich lat dynamicznie rozwijał się za sprawą prostszego, unowocześnionego przetwórstwa oraz łatwiejszego recyklingu tych materiałów w porównaniu do poprzednich lat. Kompozyty otrzymuje się między innymi przy pomocy formowania metodą wtrysku oraz wytłaczania [1, 4].

Poliamidy są łańcuchowymi częściowo krystalicznymi termoplastami. Wytwarza się je w procesie polimeryzacji laktamów kwasów aminokarboksylowych lub metodą polikondensacji kwasów dikarboksylowych. W łańcuchach poliamidowych makrocząsteczek znajdują się polarne grupy aminowe –  $C(O)NH$  – zdolne do wytwarzania wiązań wodorowych. Własności fizykochemiczne i higroskopijność zmieniają się w zależności od długości łańcuchów węglowych. Do najbardziej znanych poliamidów należą PA66, znany również jako nylon, oraz PA6, o podobnej budowie makrocząstek. Liczba przy symbolu PA oznacza ilość atomów węgla między grupami amidowymi. Jedna cyfra oznacza, że poliamid wytworzono metodą polireakcji jednocząsteczkowej, grupy kwasów  $-COOH$  i aminowe  $NH_2$  pochodzą z tej samej cząsteczki. Dwucyfrowy symbol oznacza, że poliamid wytworzono w dwucząsteczkowej reakcji w wyniku polikondensacji kwasu dikarboksylowego z diaminą [1].

Poliamidy cechuje bardzo duża higroskopijność, na którą ma wpływ ilość polarnych hydrofilowych grup aminowych przypadających na jednostkę długości łańcucha, im krótsze fragmenty węglowe tym większa jest higroskopijność, tak jak w przypadku poliamidów PA66 i PA6. Fakt ten sprawia, że podczas wytwarzania zachodzi konieczność suszenia uzyskanego materiału. Poliamidy znajdują zastosowanie na elementy konstrukcyjne przemysłu maszynowego, w postaci granulatów wzmocnionych tlenkiem tytanu lub włóknem szklanym.

Do pozostałych typów poliamidów alifatycznych należą np. PA11, PA610, PA612, PA69, PA46, PA61. Są wytwarzane metodą polimeryzacji np. kaprolaktamu, jak również stosowane do formowania wyrobów kompozytowych za pomocą odlewania [1, 2].

Tlenek tytanu  $TiO_2$  to biało-szare, bezzapachowe ciało stałe, które występuje w naturze pod postacią trzech struktur krystalicznych: rutyłu, anatazu i brukitu. Jako dodatek jest bardzo szeroko stosowany w przemyśle budowlanym, farmaceutycznym, spożywczym, medycznym, czy włókienniczym. Polepsza on takie własności jak: twardość, wytrzymałość, współczynnik odbicia, ma własności wybielające, poprawia własności ochronne zwłaszcza włókien poliamidowych, a także własności ochronne tekstyliów przed niekorzystnym wpływem promieni UV [3].

W pracy przedstawiono badania własności kompozytów poliamidowych z dodatkami tlenku tytanu wytwarzanych za pomocą formowania wtryskowego. Określono własności materiału: twardość metodą kulkową oraz wytrzymałość na rozciąganie.

## 2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Materiał do badań stanowiły kompozyty o osnowie polimerowej (PA6) z dodatkiem proszku tlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ), które otrzymano podczas procesu formowania wtryskowego za pomocą wtryskarki KraussMaffei o parametrach przedstawionych w tabelicy 1. Materiał, jaki zastosowano, to tlenek tytanu oraz poliamid PA6 o własnościach przedstawionych w tabelicy 2. Materiały wymieszano w mieszadle planetarnym w procentowych proporcjach proszków podanych w tabelicy 3.

Tablica 1. Parametry wtrysku [1, 2]

Table 1. Injection parameters

Parametr	Ciśnienie	Posuw	Czas chłodzenia	Ciśnienie docisku na formie
Wartość	145 bar	30 mm/s	30 s	60 bar

Tablica 2. Własności poliamidu PA6 [1 - 3]

Table 2. Properties of polyamide PA6 [1 - 3]

Własność	Jednostka	Wartość liczbowa
Gęstość	$\text{kg/m}^3$	1120-1150
Temperatura topnienia/ mięknienia polimeru	$^{\circ}\text{C}$	215-225
Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$	MPa	64
Moduł Younga E	MPa	2420
Zakres temperatury pracy ciągłej	$^{\circ}\text{C}$	-40↔+90
Wydłużenie przy zerwaniu	%	220
Odkształcenie przy rozciąganiu	-	108
Twardość kulkowa	$\text{N/mm}^2$	90-160
Granica plastyczności	MPa	85
Udarność	$\text{kJ/m}^2$	120

Tablica 3. Skład chemiczny kompozytu [1, 2]

Table 3. Chemical composition of the composite [1, 2]

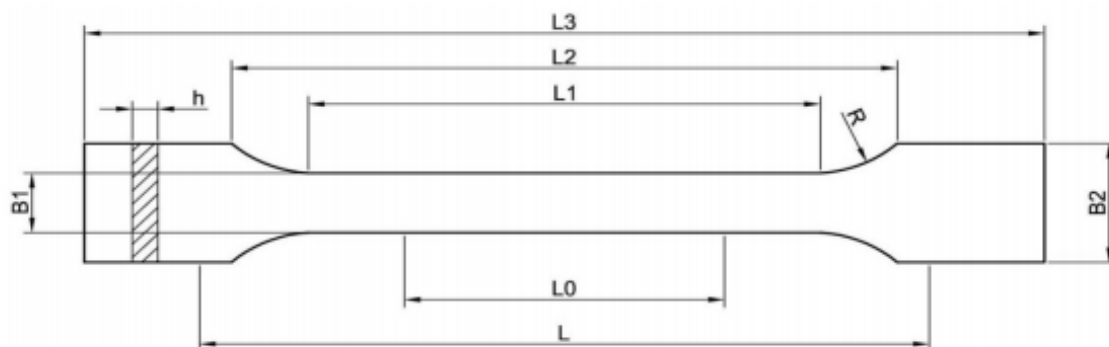
Typ próbki	Poliamid	Tlenek tytanu
	Procentowa zawartość składników, %	
<b>A</b>	100	0
<b>B</b>	99,5	0,5
<b>C</b>	99	1
<b>D</b>	98,5	1,5
<b>E</b>	98	2
<b>F</b>	97	3

Poliamid przed połączeniem z proszkiem tlenku tytanu osuszano przez 12 h. Następnie obydwa proszki umieszczono w mieszadle planetarnym na 5 minut otrzymując gotowy materiał wsadowy do wtryskarki. Wykonano wtrysk w temperaturze 260°C do formy nagrzaną do 40°C, otrzymując gotowe materiały kompozytowe w postaci wiosełek (rys. 1). Urządzenie umożliwiło uzyskanie podczas jednego wtrysku dwóch próbek. Wykonano 12 procesów wtrysku dla każdej grupy materiałów, nie przerywając ciągłości pracy maszyny pomiędzy poszczególnymi próbkami, zatem wysocy prawdopodobne jest, że krańcowe wtryski (materiały) są z dodatkami materiałów serii poprzedniej i następnej.

Przed dokonaniem badań oczyszczono powierzchnię próbek z wszelkich zanieczyszczeń i cząstek stałych oraz odrzucono ewentualne wadliwe próbki, które posiadały skazy, takie jak widoczne pęknięcia, pęcherze czy pory.

Badanie twardości wytworzonych kompozytów przeprowadzono metodą kulkową dla tworzyw sztucznych na twardościomierzu Zwick 3106 firmy Zwick/Roell, z zastosowaniem obciążenia 358N dokonując na długości L2 sześciu pomiarów twardości w odległościach między odciskami wynoszącymi 2 cm.

Wytrzymałość na rozciąganie zbadano na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Zwick Z020 z prędkością posuwu trawersu równą 20 mm/min. Do badania użyto wytworzonych próbek w kształcie wiosełka oraz wymiarach przedstawionych w tablicy 4. Pomiaru dokonano dla wytworzonych materiałów o numerach 4-9 z danej serii wtrysku, aby zminimalizować prawdopodobieństwo udziału w badanej próbce występowania mieszaniny z „sąsiedniej” serii wtrysku.



Rysunek 1. Kształt uniwersalnej próbki do rozciągania  
 Figure 1. Shape of the universal sample for tensile strength test

Tablica 4. Wymiary uniwersalnej kształtki do badań  
 Table 4. Measurements of the sample for tensile strength test

Wymiar	L0	L	L1	L2	L3	B1	B2	h
Długość [mm]	50	142	70	132	151	10	20	5

### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Wyniki badania twardości metodą kulkową zamieszczono w tabelicy 5. Próbki czystego poliamidu PA6 wykazują średnią twardość na poziomie  $107 \text{ N/mm}^2$  dla. Dla próbek z dodatkiem  $\text{TiO}_2$  B, C, D, E twardość spada i wynosi kolejno 95, 98, 89 oraz  $101 \text{ N/mm}^2$ . Wzrost średniej twardości obserwujemy dopiero przy próbce F. Największy spadek twardości zaobserwowano w przypadku kompozytu D, aż o 12% względem referencyjnej próbki A. W tabelicy 6 podano również wielkości odcisków uzyskanych podczas badania twardości metodą kulkową.

Zarejestrowano duże wartości odchylenia standardowego, czyli duży rozrzut wyników badań twardości. Jest to prawdopodobnie spowodowane, występującymi w wytworzonych kompozytach miejscowych konglomeratów dodatku tlenku tytanu.

Tablica 5. Wyniki pomiarów twardości materiału kompozytowego PA6 z dodatkiem TiO<sub>2</sub>  
 Table 5. The results of hardness tests of PA6 composite with the addition of TiO<sub>2</sub>

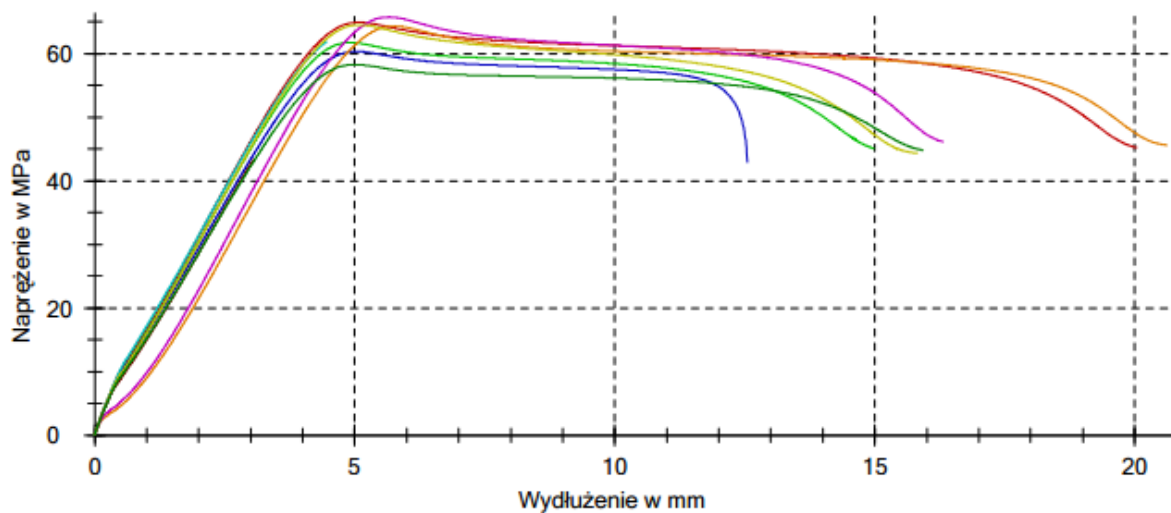
L.p.	Pomiar twardości [N/mm <sup>2</sup> ]					
	A	B	C	D	E	F
1	105,8	92,6	103,8	104,6	92,5	145
2	123,5	85,1	98,7	71,7	108,1	104,6
3	104,6	86,6	119,6	91,6	105,2	105,2
4	106,3	166,5	81,1	89,9	102,9	109,4
5	100,2	76	75,7	87,4	104	110,6
6	100,7	62,6	108,1	89	92,9	95,2
<b>Średnia</b>	<b>107</b>	<b>95</b>	<b>98</b>	<b>89</b>	<b>101</b>	<b>112</b>
<b>Odchylenie standardowe</b>	<b>7</b>	<b>31</b>	<b>14</b>	<b>10</b>	<b>6</b>	<b>15</b>

Tablica 6. Wielkość odcisków  
 Table 6. Size of the indenters

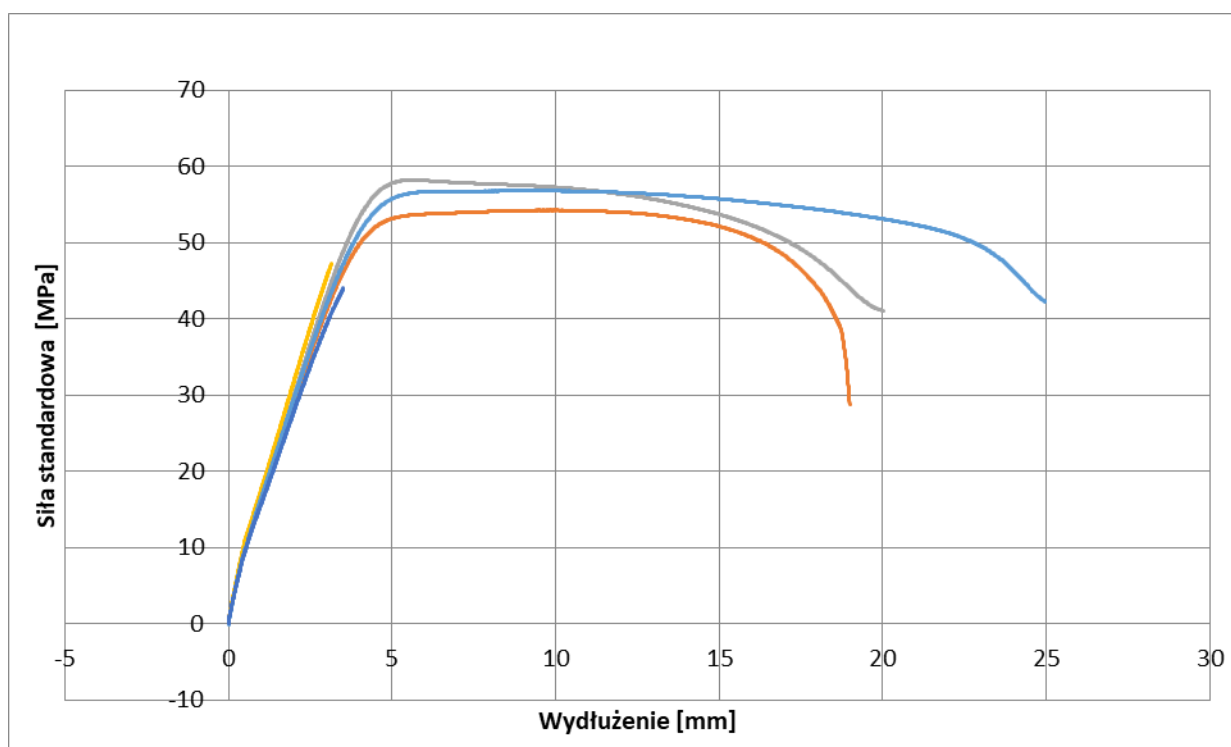
L.p.	Wielkość odcisku [mm]					
	A	B	C	D	E	F
1	0,221	0,246	0,225	0,227	0,247	0,172
2	0,195	0,265	0,234	0,307	0,217	0,223
3	0,223	0,261	0,200	0,249	0,222	0,222
4	0,220	0,185	0,276	0,253	0,226	0,215
5	0,231	0,292	0,293	0,260	0,224	0,213
6	0,230	0,346	0,217	0,258	0,246	0,241
<b>Średnia</b>	<b>0,220</b>	<b>0,265</b>	<b>0,240</b>	<b>0,259</b>	<b>0,230</b>	<b>0,214</b>

Badanie wykazało zmniejszenie średniej wytrzymałości na rozciąganie z wartości 61 do 53 MPa (rys. 2-3). Zaobserwowano także spadek wydłużenia, który w przypadku czystego PA6 wynosił 17,5%, a dla kompozytu 16,88 % (tablica 7). Na schemacie drugim, widać, że dwa wykresy nawet nie osiągnęły granicy plastyczności (rys. 2). Jest to najpewniej

spowodowane nieodpowiednim rozmieszczeniem tlenku tytanu w osnowie, co mogło być również przyczyną miejscowego osłabienia materiału, kruchości i w rezultacie pęknięć.



Rysunek 2. Wyniki serii próby rozciągania próbek bez dodatków tlenku tytanu  
*Figure 2. Results of tensile strength test*



Rysunek 3. Wyniki serii rozciągania kompozytu F  
*Figure 3. Results of tensile strength test of the composite F*

Tablica 7. Wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie

Table 7. Results of tensile strength and elongation

l.p.	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]		Wydłużenie [mm]	
	A	F	A	F
1	62	58	20	20
2	65	57	21	25
3	60	44	13	3,5
4	58	54	16	19
<b>Średnia</b>	<b>61</b>	<b>53</b>	<b>17,5</b>	<b>16,88</b>
<b>Odchylenie standardowe</b>	<b>2,58</b>	<b>5,53</b>	<b>3,20</b>	<b>8,04</b>

#### 4. PODSUMOWANIE

Celem pracy było określenie własności kompozytu poliamidowego wzmocnianego różną ilością cząstek tlenku tytanu oraz porównanie ich wyników z własnościami poliamidu PA6 bez dodatków. Względem próbki referencyjnej czystego poliamidu, 3-procentowy dodatek TiO<sub>2</sub> do PA6 powoduje zwiększenie twardości o prawie 5%, spadek średniej wytrzymałości na rozciąganie o 13% oraz zmniejszenie wartości wydłużenia o blisko 4%. Dodatek tlenku tytanu w kompozycie o osnowie poliamidu PA6 w przebadanym zakresie od 0,5 do 2% spowodował zmniejszenie średniej twardości względem czystego poliamidu.

Pomimo przeprowadzonych badań, występuje bardzo duży rozrzut wyników i nie są one jednoznaczne. Nie można wyciągnąć pewnych wniosków odnośnie wpływu dodatku tlenku tytanu (IV) na własności poliamidu PA6. Podejrzenie efektu niejednorodności wymaga dalszych badań strukturalnych celem określenia rozmieszczenia dodatku w całej masie, na długości, wysokości oraz grubości badanej próbki. W wypadku występowania niejednorodności nie ma korelacji między wytrzymałością na rozciąganie i twardością. Zarówno proces technologiczny, parametry wtrysku, jak i sposób mieszania składników, mają wpływ na rozmieszczenie cząstek w materiale, co w następstwie wpływa na własności kompozytu.

#### Wnioski

- Wprowadzenie do poliamidu PA6 dodatku tlenku tytanu w ilości 3% spowodowało zmniejszenie średniej wytrzymałości na rozciąganie z 61 do 53 MPa, względem wytrzymałości czystego PA6, jak również spadek wartości wydłużenia z 17,5% dla PA6 do 16,88% dla kompozytu.
- Średnia twardość wyniosła 106 MPa i mieści się w przedziale, jaki podał producent poliamidu. W przypadku dodania tlenku tytanu w zawartości od 0,5 do 2% średnia



twardość kompozytu spada. Dla materiału z dodatkiem 3% TiO<sub>2</sub> wynosi średnio 111 MPa.

- Biorąc pod uwagę niedokładności pomiaru można stwierdzić, że twardość oraz wytrzymałość na rozciąganie w kompozycie wraz ze wzrostem dodatku nieznacznie spadają, a wydłużenie pozostaje na stałym poziomie.
- Celem ujawnienia struktury należałoby przeprowadzić dalsze badania i określić rozmieszczenia tlenku tytanu w objętości badanego materiału.

## **LITERATURA**

1. Królikowski Waław, Polimerowe kompozyty konstrukcyjne, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012.
2. Śleżiona Józef, Podstawy technologii kompozytów, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1998.
3. Kosmala Karolina, Szymańska Renata Nanocząstki tlenku tytanu (IV). Otrzymywanie, właściwości, zastosowanie, Kosmos 2(2016)235-245.
4. Józef Koszkul, Kompozyty poliamidu 6 z włóknami szklanymi, Kompozyty 1(2001)2, 159-162
5. <http://www.ggtech.com.pl/13-poliamid-pa>
6. <http://www.zwick.com/>

