

Renata Caban^{1*}, Zygmunt Nitkiewicz², Dariusz Kwiatkowski³

^{1,2} Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19B, 42-200 Częstochowa, Poland

³ Politechnika Częstochowska, Instytut Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją, al. Armii Krajowej 19C, 42-200 Częstochowa, Poland
e-mail: *reni@wip.pcz.pl

Otrzymano (Received) 10.02.2007

WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE KOMPOZYTÓW NA OSNOWIE POLIPROPYLENU Z WŁÓKNEM SZKLANYM

Przeanalizowano wpływ zawartości włókna szklanego na stopień krystaliczności i właściwości termiczne kompozytów na osnowie polipropylenu. Badaniom poddano polipropylen oraz kompozyty o zawartości 15 i 25% włókna szklanego. Przeprowadzono badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Badania wykonano na urządzeniu DSC 200 PC Phox firmy Netzsch. Próbkę (ok. 10 mg) ogrzano do temperatury 190°C, wytrzymało je w tej temperaturze przez 4 min w celu wyeliminowania termicznej historii materiału. Następnie próbki schłodzono do temperatury krystalizacji T_k osnowy. Badania prowadzono w atmosferze azotu z szybkością skanowania 10, 20 i 30°C/min. Po krystalizacji próbki były ogrzewane do temperatury topnienia osnowy kompozytów. Temperaturę topnienia T_i i krystaliczność kompozytów wyznaczono dla maksymalnej powierzchni endotermicznego piku. Stopień krystaliczności kompozytów obniża się wraz ze wzrostem zawartości włókien szklanych w badanych kompozytach.

Słowa kluczowe: kompozyty polipropylenu z włóknem szklanym, stopień krystaliczności, różnicowa kalorymetria skaningowa

THE THERMAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE COMPOSITES WITH GLASS FIBRE

The effect of glass fibre content on degree of crystallinity and thermal properties of polypropylene composites has been examined. The polypropylene and its composites filled with 15 and 25% of the glass fibre have been tested. The study has been carried out by means of the differential scanning calorimetry (DSC). The thermal analysis measurements were performed using a DSC 200 PC Phox by Netzsch. The samples of about 10 mg were heated to 190°C at then held for 4 min in order to eliminate any thermal history in the material. Then the samples were cooled to the crystallization temperature T_k . The experiments were carried out in nitrogen atmosphere and the scans were obtained at 10, 20 and 30°C/min. After crystallization, the samples were heated to the melting point of the matrix composites. The melting temperatures T_i and the degree of crystallinity of the composites were obtained from the maximum and the area of the endothermic peaks. The degree of crystallinity of the composites decrease as fibre content increases.

Keywords: polypropylene composites with glass fibre, degree of crystallinity, differential scanning calorimetry

WSTĘP

Jednym z istotnych parametrów charakteryzujących strukturę polimerów jest stopień krystaliczności. Określa on udział masowy lub objętościowy fazy krystalicznej w próbce. Stopień krystaliczności można wyznaczyć wieloma metodami, wśród których dominują: techniki rentgenowskie (XRD i SAXS), spektroskopowe oraz różnicowej analizy termicznej DSC. Każda z wymienionych metod wykorzystuje inne cechy fizyczne analizowanego układu, co prowadzi do znaczących różnic w ocenie stopnia krystaliczności [1].

Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC (Differential Scanning Calorimetry) dostarcza wielu cennych informacji o zmianach strukturalnych i przemianach fazowych, zachodzących w badanym tworzywie w funkcji temperatury. Pełny przebieg badania DSC,

składający się z cyklu grzania, chłodzenia i powtórnego grzania, daje możliwość poznania tzw. termicznej historii próbki (czyli informację, w jakich warunkach przetwórczych dany produkt został wykonany). Informuje o tym pierwszy cykl grzania, w którym próbka ulega stopieniu. Następne chłodzenie próbki daje możliwość wyznaczenia temperatury krystalizacji. Drugi cykl grzania pozwala wyznaczyć temperaturę topnienia, ale otrzymaną po procesie krystalizacji przeprowadzonym wewnątrz urządzenia DSC [2]. Reakcje chemiczne lub przemiany, w których wydzielane lub pobierane jest ciepło, zaznaczają się na krzywej DSC refleksami skierowanymi w górę lub w dół w stosunku do linii zerowej. Refleksy skierowane w dół odpowiadają procesom egzotermicznym (proces krystalizacji), a skierowane

w górę procesom endotermicznym (proces topnienia). Wartość efektów cieplnych topnienia polimerów określa się na podstawie krzywej DSC zarejestrowanej podczas ogrzewania próbki ze stałą szybkością. Wartości ciepła topnienia fazy krystalicznej ΔH_k polimerów mają charakter stałych materiałowych i są podane w wielu pracach (również w oprogramowaniu urządzeń DSC) - jako niezbędne dane do wyznaczenia wartości stopnia krystaliczności [3-6]. Metoda ta została wykorzystana w celu oceny parametrów termicznych, takich jak: temperatura topnienia, temperatura krystalizacji, stopień krystaliczności polipropylenu oraz kompozytów polipropylenu z włóknem szklanym.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań wykorzystano krajowe tworzywo termoplastyczne z grupy poliolefin o nazwie handlowej RESLEN. Do wzmocnienia tego tworzywa zastosowano włókna szklane o symbolu E ze szkła boro-glino-krzemowego, o zawartości tlenków alkalicznych poniżej 1%. Włókna szklane pokryte były preparacją silanową. Badaniom poddano kompozyty na osnowie polipropylenu zawierające 15 i 25% włókna szklanego. W celach porównawczych badaniom poddano również osnowę kompozytu.

Badania przeprowadzono na urządzeniu DSC 200 PC Phox firmy NETZSCH. Próbki badanych materiałów (o masie ok. 10 mg) ogrzano do temperatury 190°C i w stanie stopionym wygrzewano je w tej temperaturze przez 4 minuty w celu wyeliminowania termicznej historii materiału. Następnie próbki schłodzono do temperatury krystalizacji T_k i wytrzymano w tej temperaturze do czasu całkowitej krystalizacji osnowy.

Badania przeprowadzono w atmosferze azotu, w zakresie temperatury od 0 do 200°C, stosując trzy różne szybkości zmian temperatury: 10, 20 i 30°C/min. Po krystalizacji próbki były ogrzewane do temperatury topnienia PP. Udział fazy krystalicznej obliczono, wykorzystując całkowitą entalpię topnienia metodą poleconą przez Graya i Richardsona [7, 8]. Do obliczeń przyjęto ciepło topnienia dla PP – 209 J/g [3, 4]. Temperaturę topnienia T_t i krystaliczność badanych materiałów wyznaczono dla maksymalnej powierzchni pod endotermicznym pikiem.

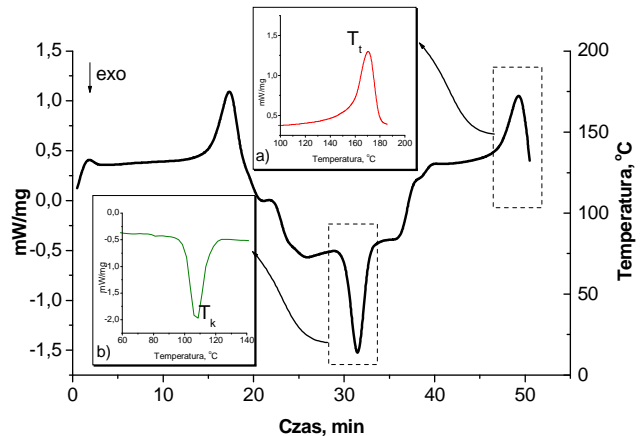
Udział fazy krystalicznej obliczono, wykorzystując następującą zależność:

$$S_k = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_k} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

S_k - stopień krystaliczności,
 ΔH_p - entalpia topnienia tworzywa badanego,
 ΔH_k - entalpia topnienia substancji całkowicie krystalicznej.

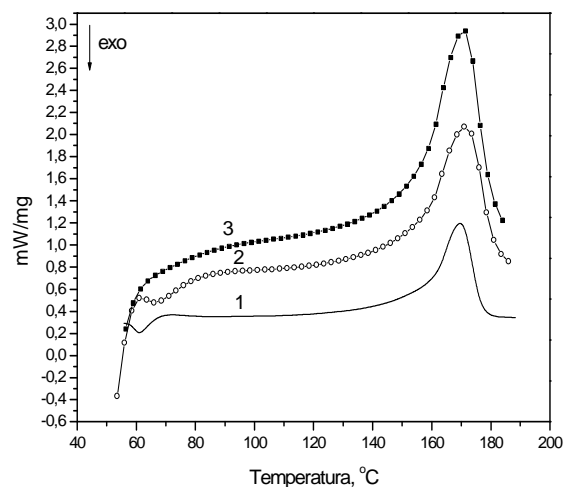
Wynikiem pomiaru DSC jest krzywa termoanalityczna. Przykładową krzywą DSC dla polipropylenu zarejestrowaną w funkcji czasu przedstawiono na rysunku 1. Dokładniejszej analizie poddano dwie wyodrębnione części termogramu: a) krzywą topnienia, b) krzywą krystalizacji.



Rys. 1. Termogram DSC dla polipropylenu

Fig. 1. DSC thermogram for the polypropylene

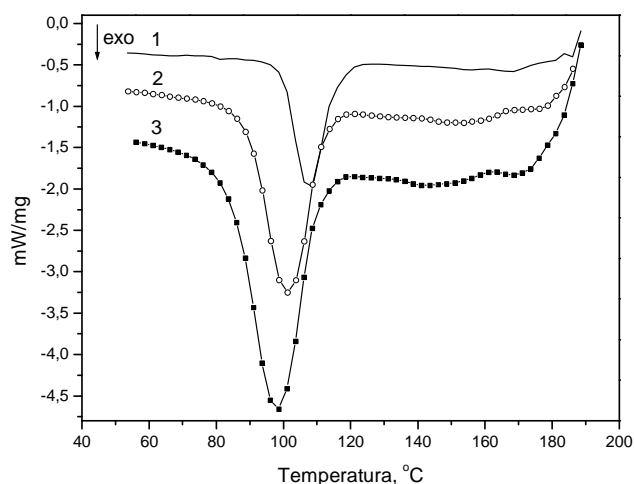
Zestawienie analizowanych krzywych DSC dla kompozytu: PP+15% WS przedstawiono na rysunkach 2 i 3.



Rys. 2. Krzywe topnienia dla kompozytu PP+15% WS (1 - 10°C, 2 - 20°C, 3 - 30°C)

Fig. 2. The melting curves for the composite: PP+15% WS (1 - 10°C, 2 - 20°C, 3 - 30°C)

Na podstawie otrzymanych wyników z wykorzystaniem metody różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz uzyskanych termogramów (rys. rys. 2 i 3) określono temperaturę topnienia T_t i temperaturę krystalizacji T_k polimerowej osnowy w badanych kompozytach. Ponadto, na podstawie analizy wartości efektów cieplnych towarzyszących procesowi topnienia polipropylenu stanowiącego osnowę kompozytów określono stopień krystaliczności, który jest jednym z istotnych parametrów charakteryzujących strukturę polimerów.



Rys. 3. Krzywe krystalizacji dla kompozytu PP+15% WS (1 - 10°C, 2 - 20°C, 3 - 30°C)

Fig. 3. The crystallization curves for the composite: PP+15% WS (1 - 10°C, 2 - 20°C, 3 - 30°C)

Kształt termogramów DSC zarówno dla polipropylenu, jak i kompozytów na jego osnowie jest bardzo podobny. Zauważalne są jednak różnice w wartościach efektu cieplnego procesu topnienia oraz w wyznaczonych temperaturach (topnienia i krystalizacji) w zależności od stosowanych szybkości zmian temperatury: 10, 20 i 30°C/min (tab. 1).

TABELA 1. Termiczne właściwości badanych materiałów wyznaczone metodą DSC

TABLE 1. Thermal properties of the studied by DSC materials

Próbka	Szybkość skanowania °C/min	Temperatura topnienia T_n , °C	Temperatura krystalizacji T_k , °C	Entalpia topnienia ΔH_p , J/g	Stopień krystaliczności S_k , %
PP	10	170,7	107,6	79,24	37,9
	20	174,1	101,3	65,37	31,3
	30	174,4	98,0	48,73	23,3
PP + 15% WS	10	169,9	116,6	74,1	35,46
	20	171,4	110,6	64,23	30,7
	30	170,6	109,1	60,14	28,8
PP + 25% WS	10	169,3	118,6	67,76	32,4
	20	169,0	113,6	82,8	30,0
	30	175,3	106,0	30,14	17,3

Przy szybkości skanowania 10°C/min endotermiczny refleks na krzywej topnienia, odpowiadający temperaturze topnienia polipropylenu (tab. 1), występuje w temperaturze 170,7°C. W przypadku kompozytu PP+15% włókna szklanego endotermiczny refleks na krzywej topnienia zarejestrowano w temperaturze 169,9°C (rys. 2 - krzywa 1), a zmiana entalpii w procesie topnienia wynosi 74,1 J/g. Nieco niższą temperaturę topnienia (169,3°C) uzyskano dla kompozytu PP+25% włókna szklanego (tab. 1).

Przy szybkości skanowania 20°C/min można zauważyć podobną tendencję. Temperatura topnienia w badanych kompozytach obniża się wraz ze wzrostem zawartości włókna szklanego. Natomiast przy szybkości skanowania 30°C/min temperatura topnienia w przypadku kompozytu zawierającego 25% włókna szklanego jest wyższa w porównaniu zarówno do kompozytu o niższej zawartości włókna szklanego, jak i czystego polipropylenu.

Proces krystalizacji (przy szybkości skanowania 10°C/min) odzwierciedla refleks egzotermiczny występujący w temperaturze 107,6°C dla polipropylenu (tab. 1) oraz 116,6°C w przypadku kompozytu PP+15% włókna szklanego (rys. 3 - krzywa 1) i 118,6°C w przypadku kompozytu zawierającego 25% włókna szklanego. Można zauważyć, że im wyższa szybkość skanowania, tym niższa jest zarejestrowana temperatura krystalizacji w badanych próbkach.

Analizując wyniki badań zestawione w tabeli 1, można zauważyć, że od szybkości skanowania uzależniona jest również wartość stopnia krystaliczności. Wraz ze wzrostem szybkości skanowania obniża się wartość stopnia krystaliczności wyznaczona metodą DSC. Stopień krystaliczności zależy też od zawartości włókna szklanego. Najwyższe wartości stopnia krystaliczności uzyskano dla polipropylenu, natomiast najniższe dla kompozytu zawierającego 25% włókna szklanego. Wyjątkiem jest wartość stopnia krystaliczności uzyskana w przypadku kompozytu wzmocnianego 15% włókna szklanego, gdzie wartość stopnia krystaliczności wyznaczona przy szybkości 30°C/min jest wyższa od wartości stopnia krystaliczności wyznaczonego przy tej samej szybkości zmiany temperatury dla polipropylenu.

WNIOSKI

Na podstawie powyższych wyników badań stwierdzono, że:

- Wyznaczone metodą DSC temperatury topnienia T_n i temperatury krystalizacji T_k w badanych kompozytach zależą od stosowanych szybkości zmian temperatury: 10, 20 i 30°C/min. Im wyższa szybkość skanowania, tym niższa temperatura krystalizacji w badanych próbkach. Wraz ze wzrostem szybkości skanowania obniża się też wartość stopnia krystaliczności.
- Stopień krystaliczności wyznaczony metodą DSC (dla całej masy kompozytu) obniża się wraz ze wzrostem zawartości włókien szklanych w badanych kompozytach.

LITERATURA

- [1] Koszkuł J., Materiały polimerowe, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1998.

- [2] Koszkuł J., Postawa P., Kwiatkowski D., Nabiałek J., Metody badań wybranych właściwości polimerów, Postęp w przetwórstwie materiałów polimerowych, Częstochowa 2006.
- [3] Arroyo M., Lopez-Manchado M.A., Avalos F., Crystallization kinetics of polypropylene: Effect of the addition of short glass fibres, *Polymer* 1997, 38, 22, 5587-5593.
- [4] Pluta M., Bartczak Z., Gałęski A., Changes in the morphology and orientation of bulk spherulitic polypropylene due to plane-strain compression, *Polymer* 2000, 41, 2271-2288.
- [5] Kwiatkowska M., Broza G., Męćfel J., Sterzyński T., Roślanić Z., Otrzymywanie i charakterystyka nanokompozytów polimerowych PBT/nanorurki węglowe, *Kompozyty (Composites)* 2005, 5, 2, 99-104.
- [6] Caban R., Nitkiewicz Z., Kwiatkowski D., Badanie struktury i stopnia krystaliczności kompozytów polimerowych, VII Międzynarodowa Konferencja Naukowa Nowe technologie i osiągnięcia w metalurgii i inżynierii materiałowej, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2006, 88-91.
- [7] Gray A.P., *Termochimica Acta* 1970.
- [8] Richardson M.J., *Plastics and rubber: Materials and Applications* 1969, 1, 162.