

**Adam Gnatowski\*, Dariusz Kwiatkowski, Jacek Nabiałek**

Politechnika Częstochowska, Instytut Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją, al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa, Poland

\* Corresponding author. E-mail: gnatowski@jpp.pcz.pl

Otrzymano (Received) 25.01.2010

## BADANIA WPŁYWU STARZENIA UV NA WŁAŚCIWOŚCI I STRUKTURĘ KOMPOZYTÓW PA 6.6 Z WŁÓKNEM SZKLANYM

W artykule omówiono wyniki badań wpływu procesu starzenia promieniowaniem UV na strukturę i właściwości próbek wykonanych z kompozytu poliamid 6.6/włókno szklane. Badania obejmowały: właściwości dynamiczne, analizę termiczną oraz strukturę nadcząsteczkową. Badania właściwości dynamicznych przeprowadzono metodą DMTA. Wyznaczono przebiegi zmian wartości modułu zachowawczego  $E'$  oraz tangensa kąta stratności mechanicznej  $tg\delta$  w zależności od temperatury i częstotliwości drgań. Zbadano stopień krystaliczności metodą DSC oraz strukturę za pomocą mikroskopu optycznego w świetle przechodzącym. Badania przeprowadzono dla kompozytu poliamidu 6.6 z 25% zawartością włókna szklanego o nazwie firmowej Vampamid 66 2526 V0 Naturale 30, zarówno przed, jak i po procesie starzenia UV.

Zaobserwowano zmiany wartości modułu zachowawczego i tangensa strat mechanicznych w funkcji temperatury oraz częstotliwości drgań dla próbek po procesie starzenia. W przeprowadzonych badaniach zarejestrowano najwyższe wartości modułu zachowawczego i tangensa strat mechanicznych dla kompozytów po starzeniu UV. Charakter zmian wartości modułu zachowawczego w funkcji temperatury jest jednakowy dla badanych częstotliwości drgań 1 i 10 Hz. Stwierdzono wpływ procesu starzenia na stopień krystaliczności, którego wartość zwiększa się w nieznacznym stopniu dla próbek badanego kompozytu po promieniowaniu UV.

**Słowa kluczowe:** kompozyty, właściwości dynamiczne, właściwości termiczne, struktura, poliamid 6.6, włókno szklane, starzenie promieniami UV

## THE STUDY OF AGEING UV ON PROPERTIES AND STRUCTURE OF COMPOSITE POLYAMIDE 6.6 WITH GLASS FIBRE

In this article the results of investigations of dynamical, thermal properties and structure of PA 6.6/glass fibre composite were presented. Determination of the influence of ultraviolet radiation ageing and frequency on dynamical properties of polyamide 6.6 composite is the aim of this work. DMTA method was used to determine the influence of a ultraviolet radiation ageing on dynamical properties of polyamide 6.6 composite. Using this equipment, dynamical properties of polyamide 6.6 composite in relation to the temperature and frequency were determined. Analysis of the influence of temperature and frequency on the storage modulus and loss tangent has been performed. The samples were bended with a frequency 1 Hz and 10 Hz in a temperature range from  $-50$  to  $160^{\circ}\text{C}$  and a heating rate 2 K/min. The increase of the value storage modulus for PA 6.6 with content of 25% of glass fibre addition after ultraviolet radiation ageing was observed. The highest value of the storage modulus for PA 6.6/glass fibre composite was obtained 7341 MPa. For the sample of PA 6.6/glass fibre composite after ultraviolet radiation ageing the highest value of the storage modulus was obtained 8130 MPa. The similar dependence was obtained for a frequency 1 Hz and 10 Hz. With the increase of the temperature, the storage modulus decreases. It was found, that after ultraviolet radiation ageing increase value of  $tg\delta$ .

Investigations of crystallization degree by means of DSC method as well as investigations of the structure using optical microscope have been conducted. The DSC investigations prove the increase in the crystallization degree of PA 6.6/glass fibre composite for the samples after ultraviolet radiation ageing.

**Keywords:** composites, dynamic properties, thermal properties, structure, polyamide 6.6, glass fibre, ultraviolet radiation ageing

## WPROWADZENIE

W celu sporządzania materiałów polimerowych o określonych właściwościach mechanicznych i termicznych stosowane są procesy mieszania polimerów z napełniaczami. W wytwarzanych obecnie materiałach polimerowych wzrasta ilość kompozytów z poliamidów. Jest to uzasadnione licznymi zaletami metod ich

wytwarzania, możliwościami przeprowadzenia mieszania podczas przetwórstwa, rozszerzonymi możliwościami ich wykorzystania i warunkami eksploatacji. Starzenie kompozytów pociąga za sobą zmianę struktury tych materiałów. Właściwości wytworów z materiałów polimerowych zależą zarówno od rodzaju zastoso-

wanych napełniaczy, jak i czynników strukturalnych polimeru. Do czynników strukturalnych zaliczamy: ciężar cząsteczkowy, budowę chemiczną makrocząstek, budowę fizyczną łańcucha, krystaliczność, orientację molekularną. Natomiast wśród warunków użytkowych wyróżniamy: temperaturę, czas obciążenia, ciśnienie, rodzaj odkształceń itp. [1-4]. Przewidywanie zmian właściwości na skutek starzenia promieniami UV odgrywa dużą rolę w planowaniu składu, a także w sporządzaniu wyrobów polimerowych.

Celem badań było określenie wpływu starzenia promieniami UV na wybrane właściwości kompozytu poliamidu 6.6 o zawartości 25% włókna szklanego. W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości dynamicznych, termicznych oraz struktury kompozytu.

## MATERIAŁY, APARATURA I METODYKA BADAŃ

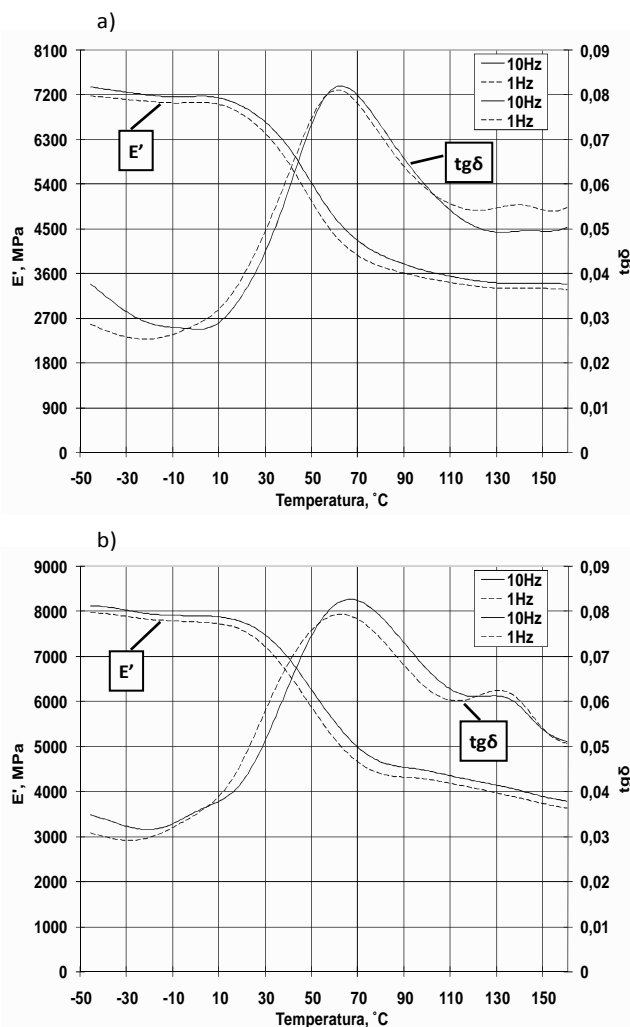
Do badań użyto poliamidu 6.6 z 25% dodatkiem włókna szklanego o nazwie handlowej Vampamid 66 2526 V0 Naturel 30. Poliamid przed przetwórstwem suszono w komorze cieplnej ZELMET kc-100/200 w temperaturze 90°C przez 3 h. Próbkę do badań wytworzono na wtryskarce Krauss Maffei KM65 - 160C1 ze ślimakiem o średnicy 30 mm, stosunku  $L/D = 23$ , trzystrefowym o stałym skoku na całej długości oraz siłą zamykania formy 650 kN. Parametry procesu wtryskiwania, przy których uzyskano optymalne wartości badanych właściwości, były następujące: temperatura wtryskiwania 280°C, maksymalna dopuszczalna wartość ciśnienia w układzie uplastyczniającym 100 MPa, ciśnienie docisku 45 MPa, czas docisku 20 s, czas chłodzenia 15 s, temperatura formy 100°C.

Badania właściwości dynamicznych kompozytu poliamidu 6.6 z włóknem szklanym przeprowadzono na urządzeniu DMA 242 firmy Netzsch. Próbkę kompozytu zginano trójpunktowo z częstotliwościami 1 i 10 Hz w zakresie temperatur od -50 do 160°C przy szybkości grzania 2°C/min.

Na podstawie wartości siły i odkształcenia z uwzględnieniem wymiarów próbki obliczono wartość modułu zachowawczego  $E'$  i modułu stratności  $E''$  oraz współczynnika stratności mechanicznej tangensa  $\delta$ . Otrzymane wyniki przedstawiane zostały w postaci wykresów zmian wspomnianych wielkości w funkcji temperatury i częstotliwości drgań (rys. 1). Badania przeprowadzono zgodnie z obowiązującymi normami.

Badania metodą DSC kompozytu poliamidu 6.6 z włóknem szklanym wykonano z użyciem mikrokalorymetru skaningowego typu PC 200 firmy Netzsch. Krzywe DSC rejestrowano podczas ogrzewania próbek z szybkością 10°C/min w zakresie temperatury od 150 do 320°C. Preparaty do badań DSC wycinano prostopadle do kierunku płynięcia materiału polimerowego z próbek uzyskanych metodą wtryskiwania. W celu wyznaczenia stopnia krystaliczności, z uwzględnieniem zawartości włókna szklanego, wykorzystano oprogramowanie urządzenia PC 200 Netzsch. Program ten

umożliwił badanie przebiegu topienia próbki oraz wyznaczenie pola powierzchni między krzywą termograficzną a linią podstawową w zakresie występowania refleksu endotermicznego. Jako wzorzec stosowano ind, masa próbek zawierała się w granicach od 7 do 10 mg. Próbkę do badań odważano wagą firmy SARTORIUS o dokładności 0,01 mg z wewnętrzną kalibracją i zamkniętą komorą pomiarową.



Rys. 1. Zależność modułu zachowawczego i współczynnika stratności mechanicznej od temperatury kompozytu PA 6.6 z włóknem szklanym: a) przed starzeniem, b) po starzeniu promieniami UV

Fig. 1. The dependence of the storage modulus value and mechanical loss tangent vs. temperature of polyamide 6.6 composite with glass fibre: a) before ageing, b) after ultraviolet radiation ageing

Badania strukturalne przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopu optycznego firmy Nikon Eclipse E 200. Próbkę do badań o grubości 12÷18  $\mu\text{m}$  wycinano mikrotomem produkcji Thermo Electron Corporation.

Proces starzenia przeprowadzono w komorze do badań promieniami UV z użyciem jarznika rtęciowej wysokoprężnej lampy wyładowczej. Czas naświetlania próbek w komorze obliczono, przyjmując z danych z literatury [5, 6] 1000 kWh/m<sup>2</sup> jako moc całkowitego promieniowania słonecznego w ciągu roku i wynosił on 9,26 dni, co przy zastosowaniu lampy wyładowczej

o określonej mocy odpowiadało 4 latom promieniowania słonecznego.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na rysunku 1 przedstawiono krzywe termomechaniczne kompozytu poliamidu 6.6 z włóknem szklanym przed oraz po procesie starzenia promieniami UV, zarejestrowane podczas badań metodą DMTA. Analiza odnotowanych wartości modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności mechanicznej wskazuje na różnice dla badanego kompozytu przed i po procesie starzenia UV.

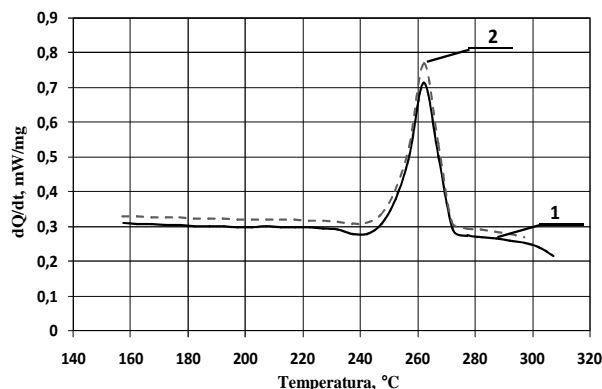
Z przeprowadzonych badań wynika, że proces starzenia promieniowaniem UV kompozytu prowadzi do wzrostu wartości modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności mechanicznej. Zmiany wartości zarejestrowanych zobrazowano na rysunku 1. W obszarze szklistym kompozyt jest twardy i kruchy. Wraz z podwyższeniem temperatury następuje obniżenie wartości modułu zarówno dla kompozytu przed, jak i po procesie starzenia UV. W sąsiedztwie temperatury przemiany zeszczenia lepkosprężyste właściwości kompozytu zmieniają się bardzo szybko zarówno z upływem czasu, jak również ze zmieniającą się temperaturą. W zakresie entropowych odkształceń wysoko elastycznych największy wpływ temperatury na moduł  $E'$  jest widoczny dla kompozytu poliamidu 6.6 z włóknem szklanym po procesie starzenia.

W ostatnim obszarze moduł jest bardzo niski, kompozyt charakteryzuje się bardzo słabym powrotem podkształceniowym i jest w stanie ciekłego płynięcia. Najwyższą wartość modułu zachowawczego 8130 MPa przy częstotliwości 10 Hz odnotowano dla kompozytu poliamidu 6.6 z włóknem szklanym po starzeniu UV. Dla kompozytu niepoddanego procesowi starzenia wartość modułu zachowawczego  $E'$  wynosiła 7341 MPa przy częstotliwości 10 Hz. Zależność temperaturową tangensa kąta stratności mechanicznej przy zastosowanych częstotliwościach drgań przedstawiono również na rysunku 1. Charakter zmian wartości tangensa kąta stratności mechanicznej jest jednakowy dla badanych częstotliwości drgań. Można jedynie zauważyć przesunięcie wartości temperatury, przy której występuje maksimum, szczególnie w przypadku kompozytu po procesie starzenia. Maksimum wartości współczynnika stratności  $\text{tg}\delta$  0,081 dla kompozytu przy częstotliwości 10 Hz zarejestrowano w temperaturze 60,2°C. W przypadku kompozytu starzonego widoczny jest niewielki wzrost wartości współczynnika stratności  $\text{tg}\delta$  dla częstotliwości drgań 10 Hz.

Na rysunku 2 przedstawiono termogramy DSC kompozytu poliamidu 6.6 z włóknem szklanym przed oraz po procesie starzenia promieniami UV. W tabeli 1 zestawiono wielkości wyznaczone na podstawie zarejestrowanych krzywych termograficznych DSC.

Proces starzenia promieniowaniem UV kompozytu prowadzi do zmian zarówno maksymalnej temperatury

topnienia, jak i zakresu temperatury topnienia. Zakres temperatury topnienia fazy krystalicznej uległ zawężeniu, zmniejszyła się wartość maksymalna temperatury topnienia.



Rys. 2. Termogramy DSC: 1 - PA 6.6 z włóknem szklanym, 2 - PA 6.6 z włóknem szklanym po starzeniu promieniami UV

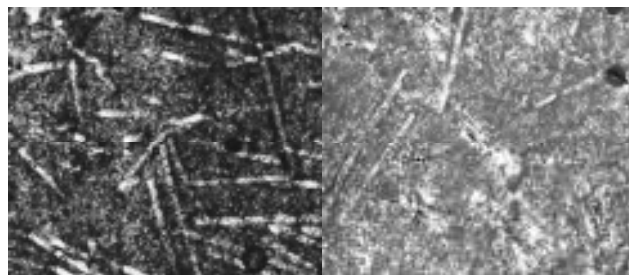
Fig. 2. Thermograms DSC of: 1 - polyamide 6.6 composite with glass fibre, 2 - polyamide 6.6 composite with glass fibre after ultraviolet radiation ageing

TABELA 1. Wyniki badań metodą DSC

TABLE 1. The results of DSC investigations

Skład próbki	Stopień krystaliczności, %	Zakres temperatury topnienia, °C	Temperatura topnienia maks. refleksu, °C
PA 6.6 + 25% wł. szkl.	17,2	238,2÷277,3	267,1
PA 6.6 + 25% wł. szkl. starzony UV	18,6	242,1÷276,8	264,2

W obrazie struktury poliamidu 6.6 z włóknem szklanym są widoczne głównie włókna szklane. Dotyczy to przede wszystkim kompozytów niepoddanych procesowi starzenia (rys. 3). Po procesie starzenia promieniowaniem UV zaobserwowano obszary o większym skupieniu sferolitów.



Rys. 3. Struktura obserwowana pod mikroskopem optycznym przy powiększeniu 350x: a) PA 6.6 z włóknem szklanym, b) PA 6.6 z włóknem szklanym po starzeniu promieniami UV

Fig. 3. Structures observed on optical microscope with the magnification 350x: a) polyamide 6.6 composite with glass fibre, b) polyamide 6.6 composite with glass fibre after ultraviolet radiation ageing

## WNIOSKI

Właściwości badanego kompozytu zależą w znacznym stopniu od procesu starzenia pod wpływem promieniowania UV. Stwierdzono, że przebiegi wykresów

modułu zachowawczego kompozytu poliamidu 6.6 z włóknem szklanym zarówno przed, jak i po procesie starzenia promieniami UV dla różnych częstotliwości drgań są do siebie zbliżone, ale ich wartości maksymalne różnią się między sobą. Najwyższe wartości modułu zachowawczego uzyskano dla kompozytu poliamidu 6.6 z włóknem szklanym po procesie starzenia, głównie w obszarze szklistym i obszarze odkształceń wysokoelastycznych. Niższe wartości modułu zachowawczego w tym zakresie odnotowano dla kompozytu niepoddanego starzeniu pod wpływem promieniowania UV. Wartości współczynnika stratności zarejestrowane podczas badania kompozytu przed i po starzeniu różniły się w małym zakresie.

Stwierdzono również wpływ starzenia promieniowaniem UV na właściwości termiczne badanego kompozytu. Na podstawie badań metodą DSC stwierdzono dla próbek po starzeniu promieniowaniem UV zmiany maksymalnej wartości temperatury topnienia oraz zakresu temperatury topnienia.

## LITERATURA

- [1] Pramoda K.P., Liu T., Effect of moisture on the dynamic mechanical relaxation of polyamide-6/clay nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2004, 42, 10, 1823-1830.
- [2] Kwiatkowska M., Broza G., Męćfel J., Sterzyński T., Roślaniec Z., Otrzymywanie i charakterystyka nanokompozytów polimerowych PBT/nanorurki węglowe, *Kompozyty (Composites)* 2005, 2, 5, 3-15.
- [3] Żuchowska D., *Polimery konstrukcyjne*, wyd. II, WNT, Warszawa 2000.
- [4] Gnatowski A., Influence of the polyvinylpyrrolidone modification on crystallines and properties of selected thermoplastic polymers, *Journal of Polymer Engineering* 2007, 27, 6-7, 507-524.
- [5] El-Nouby M., El Shazly M., Attenuation of UV-B radiation in the atmosphere: Clouds effect, at Qena (Egypt), *Atmospheric Environment* 2007, 41, 4856-4864.
- [6] Medhaug I., Olseth J., Reuder J., UV radiation and skin cancer in Norway, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 2009, 96, 232-241.