

**Adam Gnatowski**

Politechnika Częstochowska, Instytut Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją, al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa, Poland  
Corresponding author. E-mail: gnatowski@ipp.pcz.pl

Otrzymano (Received) 20.01.2010

## TERMICZNA ANALIZA DYNAMICZNYCH WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH ORAZ BADANIA STRUKTURY I KRYSZALICZNOŚCI STARZONEGO PROMIENIAMI UV POLIPROPYLENU Z DODATKIEM BARWNIKA

Przedstawiono wyniki badań właściwości dynamicznych, termicznych oraz struktury polipropylenu z dodatkiem barwnika. Wyznaczono metodą DMTA wartości modułu zachowawczego i tangensa strat mechanicznych. Zbadano stopień krystaliczności metodą DSC oraz strukturę za pomocą mikroskopu optycznego w świetle przechodzącym. Badania przeprowadzono dla polipropylenu oraz polipropylenu barwionego zarówno przed, jak i po procesie starzenia UV. Zastosowanie barwnika w postaci napełniacza proszkowego do polipropylenu w ilości 2% powoduje zmiany wartości modułu zachowawczego i tangensa strat mechanicznych w funkcji zmiany temperatury oraz częstotliwości drgań. Charakter zmian modułu zachowawczego i tangensa strat mechanicznych polipropylenu po starzeniu promieniami UV jest zależny od zawartości barwnika. W przeprowadzonych badaniach właściwości dynamicznych metodą DMTA zarejestrowano niższe wartości modułu zachowawczego i tangensa strat mechanicznych badanych materiałów po starzeniu UV, przy czym wyższe wartości badanych właściwości zarejestrowano dla polipropylenu z dodatkiem barwnika. Stwierdzono wpływ barwnika na stopień krystaliczności, którego wartość jest mniejsza dla próbek polipropylenu niebarwionego i maleje po starzeniu promieniami UV.

**Słowa kluczowe:** polipropylen, właściwości dynamiczne, właściwości termiczne, struktura, starzenie promieniami UV

## THERMAL ANALYSIS OF DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES AND RESEARCH OF THE STRUCTURE AND CRYSTALLINITIES OF ULTRAVIOLET RADIATION AGEING POLYPROPYLENE WITH THE DYE ADDITION

In this work the results of investigations of dynamical, thermal properties and structure of PP were presented. In this work PP with content of 2% of dye have been also produced. The investigations for the influence of the dye on the properties of prepared samples before and after ultraviolet radiation ageing have been conducted. Determination of the influence of the dye content and frequency on dynamical properties of polypropylene is the aim of this work. DMTA method was used to determine the influence of a dye content and frequency on dynamical properties of polypropylene. Using this equipment, dynamical properties of polypropylene with the dye addition in relation to the temperature and frequency were determined. It the influence of ultraviolet radiation ageing was established was, in this and dye on dynamical properties. The increase of the value storage modulus for PP with content of 2% of the dye addition was observed. The highest value of the storage modulus for PP with the dye was obtained 4311 MPa. For the sample of PP with the dye after ultraviolet radiation ageing the highest value of the storage modulus was obtained 3994 MPa. The similar dependence was obtained for samples of polypropylene. In this case, the significant increase of the storage modulus was registered for samples before ultraviolet radiation ageing. With the increase of the temperature, the storage modulus decreases. 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 PP during addition of the dye and decrease for the samples after ultraviolet radiation ageing.

**Keywords:** polypropylene, dynamic properties, thermal properties, structure, ultraviolet radiation ageing

## WPROWADZENIE

Starzenie polimerów pociąga za sobą zmianę struktury tych materiałów. Właściwości wytworów z materiałów polimerowych zależą zarówno od rodzaju zastosowanych napełniaczy, jak i czynników strukturalnych polimeru. Do czynników strukturalnych zaliczamy: ciężar cząstecz-

kowy, budowę chemiczną makrocząsteczek, budowę fizyczną łańcucha, krystaliczność, orientację molekularną. Natomiast wśród warunków użytkowych wyróżniamy: temperaturę, czas obciążenia, ciśnienie, rodzaj odkształceń itp. [1-9].

Celem badań było określenie wpływu starzenia UV na wybrane właściwości polipropylenu i polipropylenu z dodatkiem barwnika. W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości dynamicznych, termicznych oraz struktury polipropylenu. Przewidywanie właściwości i długość użytkowania odgrywa dużą rolę w planowaniu składu, a także w wytwarzaniu wyrobów polimerowych. Bardzo ważna jest odporność na efekty degradacji fotochemicznej zachodzącej pod wpływem promieni UV.

## MATERIAŁY, APARATURA I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto polipropylenu o nazwie firmowej Basell Moplen HP 501 H produkcji Lyondell and Basell z 2% dodatkiem barwnika Lifocolor-Green 47145F PE w postaci proszku produkcji Lifocolor Farben GmbH & Co. KG. Próbkę do badań wtryskiwano z użyciem wtryskarki 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: maksymalna dopuszczalna wartość ciśnienia w układzie uplastyczniającym 70 MPa, ciśnienie docisku 35 MPa, czas docisku 20 s, czas chłodzenia 15 s, temperatura stref cylindra:  $t_1 = 195^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 210^\circ\text{C}$ ,  $t_3 = 220^\circ\text{C}$ , temperatura dyszy  $t_5 = 230^\circ\text{C}$ , temperatura formy  $45^\circ\text{C}$ .

Badania dynamicznych właściwości mechanicznych wykonano z wykorzystaniem urządzenia DMA 242 firmy WETZSCH z uchwytem do trójpunktowego zginięcia swobodnego próbki w postaci belki o wymiarach  $50 \times 10 \times 4$  mm. Na próbkę umieszczoną w uchwycie, poprzez trzpień, wprowadzono oddziaływanie sinusoidalnie zmiennej siły z częstotliwością 1 i 10 Hz o stałej amplitudzie przy jednoczesnym ogrzewaniu próbki z szybkością  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  od temperatury  $-50$  do  $160^\circ\text{C}$ . Na podstawie wartości siły i odkształcenia (odczytanych za pomocą czujników pomiarowych), z uwzględnieniem wymiarów próbki, obliczono wartość modułu zachowawczego  $E'$  i modułu stratności  $E''$  oraz współczynnika stratności mechanicznej tangensa  $\delta$ . Wyniki przedstawiono w postaci wykresu przebiegu zmian modułu zachowawczego  $E'$  oraz kąta stratności  $\text{tg}\delta$  w funkcji temperatury (rys. rys. 1, 2). Badania przeprowadzono zgodnie z obowiązującymi normami.

Badania metodą DSC polipropylenu i polipropylenu z dodatkiem barwnika wykonano z użyciem mikrokalorymetru skaningowego typu PC 200 firmy Netzsch. Krzywe DSC rejestrowano podczas ogrzewania próbek z szybkością  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  w zakresie temperatury od  $20$  do  $210^\circ\text{C}$ . Preparaty do badań DSC były wycinane prostopadle do kierunku płynięcia materiału polimerowego z próbek uzyskanych metodą wtryskiwania. Do wyznaczenia stopnia krystaliczności wykorzystano oprogramowanie urządzenia PC 200 Netzsch. Program ten umożli-

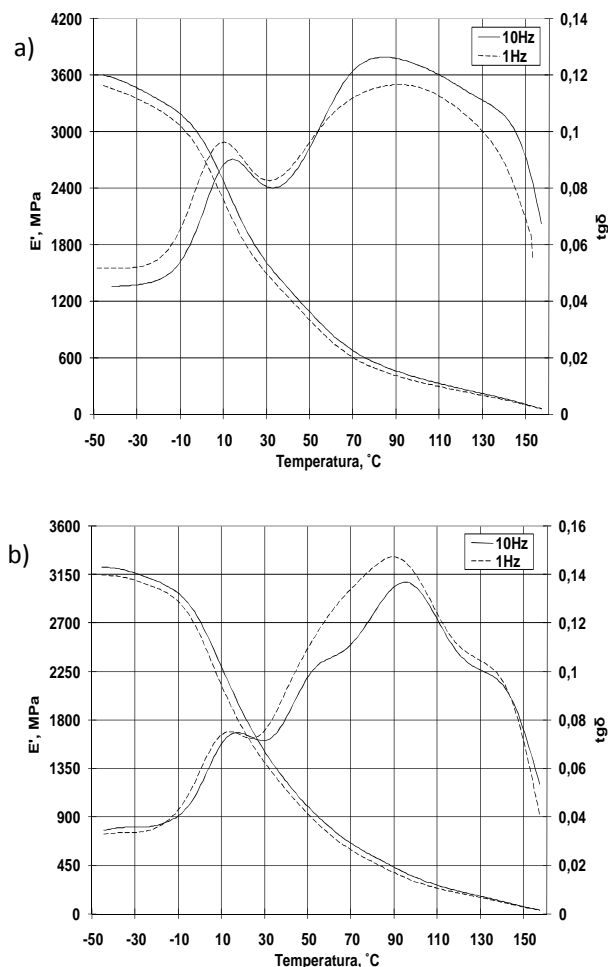
wiało badanie przebiegu topienia próbki w zadanym przedziale temperatury oraz wyznaczenie pola powierzchni między krzywą termograficzną a linią podstawową w zakresie występowania refleksu endotermicznego. Jako wzorzec stosowano ind, masa próbek zawierała się w granicach od 7 do 10 mg. Próbkę odważano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

Badania strukturalne przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopu optycznego firmy Nikon Eclipse E 200. Do badań stosowano próbki o grubości  $10 \pm 18$   $\mu\text{m}$ , które wycinano mikrotomem produkcji Thermo Electron Corporation z rdzenia próbek stosowanych do badań DSC.

Proces starzenia przeprowadzono w komorze do badań promieniami UV z użyciem jarznika rtęciowej wysokoprężnej lampy wyładowczej. Czas procesu starzenia w komorze obliczono, przyjmując z danych z literatury [10, 11]  $1000$   $\text{kWh}/\text{m}^2$ , 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 rysunkach 1 i 2 przedstawiono krzywe termomechaniczne polipropylenu oraz polipropylenu z dodatkiem 2% barwnika w postaci proszku przed oraz po procesie starzenia promieniami UV zarejestrowane podczas badań metodą DMTA. Z przeprowadzonych badań wynika, że dodatek barwnika do polipropylenu zwiększa wartości modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności mechanicznej. Analiza odnotowanych wartości modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności mechanicznej wskazuje na różnice dla badanych materiałów przed i po procesie starzenia UV. Zmiany wartości zarejestrowanych zobrazowano na rysunkach 1b i 2b. W obszarze temperatur niższych od temperatury zeszklenia polipropyleń jest w stanie szklistym, jest twardy i kruchy. W obszarze szklistym termiczna energia jest niewystarczająca, aby pokonać potencjalną barierę dla przemieszczenia i rotacyjnych ruchów segmentów cząsteczki. Układ znajduje się w stanie nierównowagi termodynamicznej. Wraz z podwyższeniem temperatury następuje obniżenie wartości modułu dla PP. Materiał znajduje się w obszarze przemiany zeszklenia, w której tangens strat osiąga wartość maksymalną w temperaturze zeszklenia przy zadanej częstotliwości odkształcenia 1 i 10 Hz. W obszarze przemiany zeszklenia następuje zapoczątkowanie ruchów Browna w łańcuchu molekularnym. Termiczna energia staje się porównywalna z barierą energii potencjalnej dla rotacji łańcucha. W sąsiedztwie temperatury przemiany zeszklenia lepkosprężyste właściwości zmieniają się bardzo szybko zarówno z upływem czasu, jak również ze zmieniającą się temperaturą.

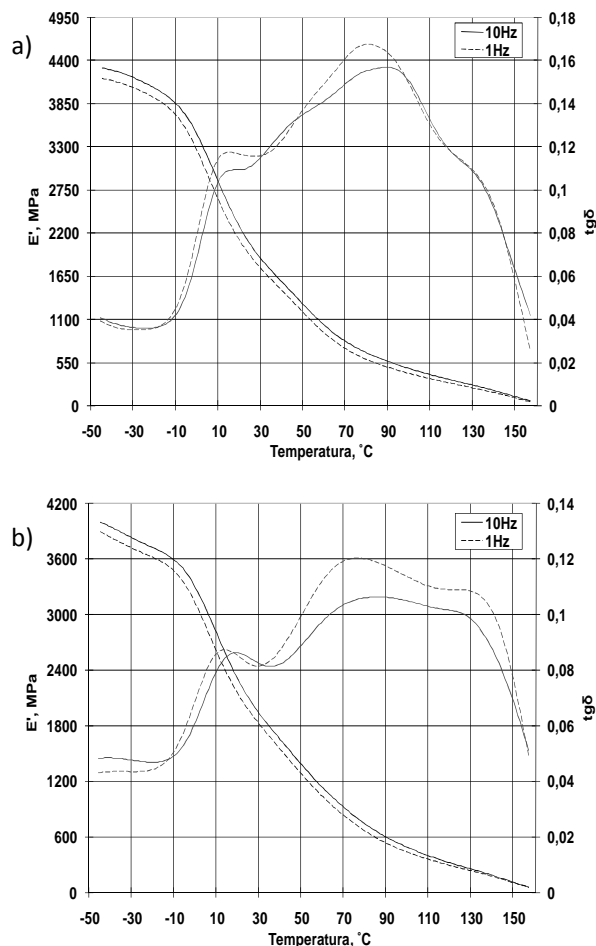


Rys. 1. Zależność modułu zachowawczego i współczynnika stratności mechanicznej od temperatury: a) PP, b) PP po starzeniu promieniami UV

Fig. 1. The dependence of the storage modulus value and mechanical loss tangent vs. temperature of: a) PP, b) PP after ultraviolet radiation ageing

Temperatura zeszklenia jest zależna od chemicznych i molekularnych struktur polimeru zależnych również od rodzaju i ilości zastosowanego napełniacza w kompozycie. W miarę wzrostu temperatury polipropylen przechodzi w stan wysokoelastyczny. Najwyższe wartości modułu zachowawczego odnotowano dla PP z dodatkiem barwnika. Dla polipropylenu w temperaturze  $-46^{\circ}\text{C}$  wartość modułu zachowawczego  $E'$  wynosiła 3607 MPa przy częstotliwości 10 Hz. Wartość współczynnika stratności  $\text{tg}\delta$  przy częstotliwości 10 Hz dla polipropylenu w temperaturze zeszklenia  $14,2^{\circ}\text{C}$  wynosiła 0,09. W przypadku polipropylenu z barwnikiem widoczny jest wzrost wartości modułu zachowawczego  $E'$  do wartości 4311 MPa przy temperaturze  $-45^{\circ}\text{C}$  dla częstotliwości 10 Hz. Najwyższą wartość współczynnika stratności  $\text{tg}\delta$  0,118, w temperaturze zeszklenia  $12,1^{\circ}\text{C}$  zarejestrowano dla częstotliwości 1 Hz. Starzenie promieniami UV spowodowało spadek wartości modułu zachowawczego oraz wartości współczynnika stratności. Dla polipropylenu po starzeniu zarejestrowano maksymalną wartość modułu zachowawczego  $E' = 3221$  MPa w temperaturze  $-42^{\circ}\text{C}$  oraz współczynnika stratności  $\text{tg}\delta$  0,075

w temperaturze zeszklenia  $13,1^{\circ}\text{C}$  i dla częstotliwości 10 Hz. Podobnie dla polipropylenu z dodatkiem barwnika, starzonego promieniami UV, zarejestrowano niższe wartości modułu zachowawczego 3994 MPa dla częstotliwości 10 Hz i współczynnika stratności  $\text{tg}\delta$  0,084 w temperaturze zeszklenia  $10,2^{\circ}\text{C}$  dla częstotliwości 1 Hz.

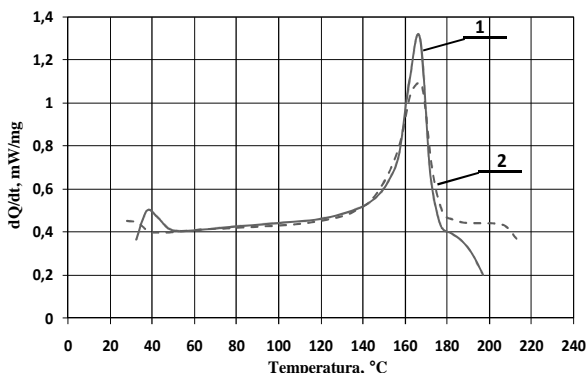


Rys. 2. Zależność modułu zachowawczego i współczynnika stratności mechanicznej od temperatury: a) PP z dodatkiem barwnika, b) PP z dodatkiem barwnika po starzeniu promieniami UV

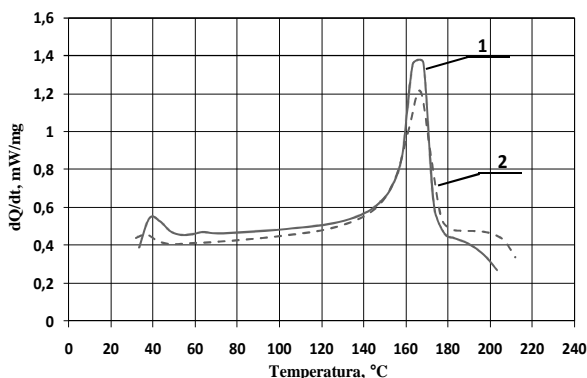
Fig. 2. The dependence of the storage modulus value and mechanical loss tangent vs. temperature of: a) PP with the addition of the dye, b) PP with the addition of the dye after ultraviolet radiation ageing

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono termogramy DSC polipropylenu i polipropylenu z dodatkiem barwnika przed oraz po procesie starzenia promieniami UV. W tabeli 1 zestawiono wielkości wyznaczone na podstawie zarejestrowanych krzywych termograficznych DSC. W wyniku poddawania polipropylenu procesowi starzenia wartość stopnia krystaliczności malała. Najwyższe wartości stopnia krystaliczności uzyskano dla polipropylenu z dodatkiem barwnika. W tym przypadku po procesie starzenia otrzymano również niższe wartości stopnia krystaliczności. Mała ilość barwnika w postaci proszku i jego ułożenie wzdłuż kierunku płynięcia mogą wpływać na wzrost wartości stopnia krystaliczności. Wynika stąd prawdopodobieństwo oddziaływań międzycząsteczkowych w polimerze, prowadzących do utworzenia

ośrodków krystalizacji przy chłodzeniu polipropylenu z barwnikiem. Na skutek procesu starzenia zarówno maksymalna temperatura topnienia, jak i zakres temperatury topnienia uległy zmianom w przypadku polipropylenu oraz polipropylenu z barwnikiem.



Rys. 3. Termogramy DSC: 1 - PP, 2 - PP po starzeniu promieniami UV  
 Fig. 3. Thermograms DSC of: 1 - PP, 2 - PP after ultraviolet radiation ageing



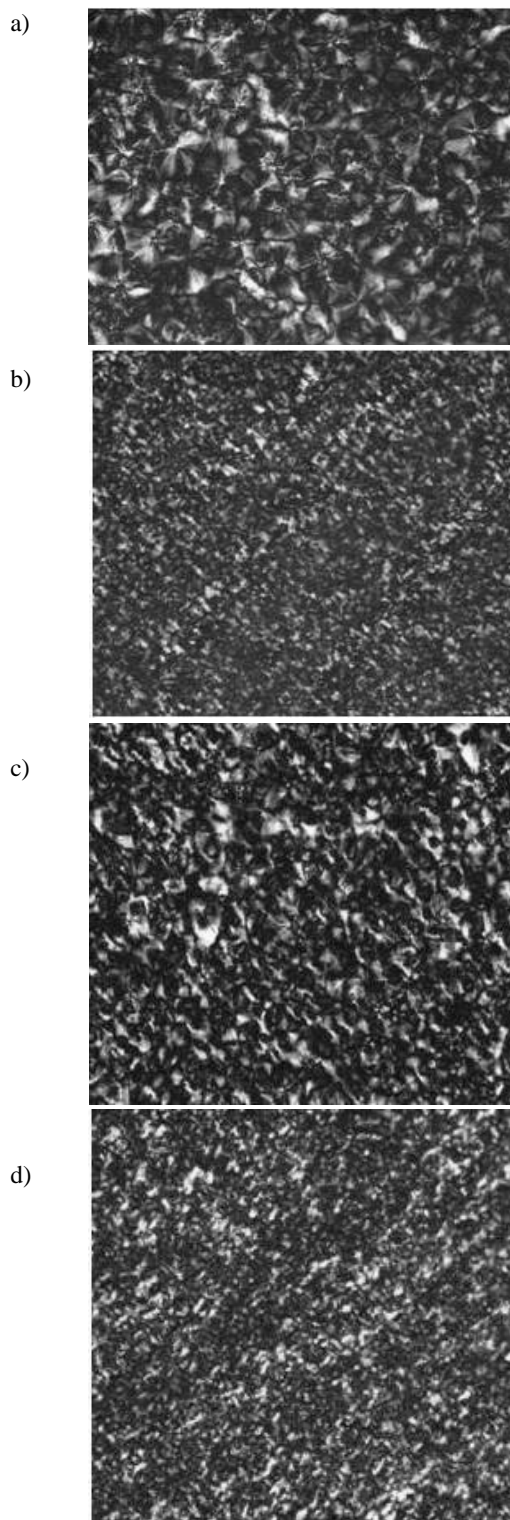
Rys. 4. Termogramy DSC: 1 - PP z dodatkiem barwnika, 2 - PP z dodatkiem barwnika po starzeniu promieniami UV  
 Fig. 4. Thermograms DSC of: 1 - PP with the addition of the dye, 2 - PP with the addition of the dye after ultraviolet radiation ageing

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
PP	41,2	142,3÷177,2	167,2
PP starzony UV	37,3	142,9÷178,1	167,9
PP + 2% barwnika	43,1	138,4÷178,4	165,4
PP + 2% barwnika starzony UV	38,7	141,9÷183,4	166,9

Wielu autorów prac [12, 13] uważa, że stopień krystaliczności materiału polimerowego ma istotny wpływ na wartość maksimum na krzywej współczynnika stratności. Im większy jest stopień krystaliczności, tym większe maksimum na krzywej. W miarę zmniejszania się stopnia krystaliczności przebieg współczynnika stratności mechanicznej zbliża się do przebiegu charakterystycznego dla tworzyw bezpostaciowych.

W badaniach struktury polipropylenu oraz polipropylenu z dodatkiem barwnika na mikroskopie optycznym zarówno przed, jak i po starzeniu UV stwierdzono rozdrobnienie struktury krystalicznej (rys. 5).



Rys. 5. Struktura obserwowana pod mikroskopem optycznym przy powiększeniu 350x: a) PP, b) PP po starzeniu promieniami UV, c) PP z dodatkiem barwnika, d) PP z dodatkiem barwnika po starzeniu promieniami UV  
 Fig. 5. Structures observed on optical microscope with the magnification 350x: a) PP, b) PP after ultraviolet radiation ageing c) PP with the addition of the dye, d) PP with the addition of the dye after ultraviolet radiation ageing

W przypadku polipropylenu występują sferolity o dobrze widocznych kształtach i dużych wymiarach. Na skutek działania promieni UV struktura zarówno polipropylenu, jak i polipropylenu z dodatkiem barwnika uległa zmianom, zauważono zmniejszenie elementów strukturalnych.

## WNIOSKI

Właściwości uzyskanego materiału polimerowego zależą w znacznym stopniu od zawartości barwnika. Najwyższe wartości modułu zachowawczego uzyskano dla polipropylenu z dodatkiem barwnika. Najniższe wartości modułu zachowawczego odnotowano dla polipropylenu starzonego promieniami UV.

Największe wartości współczynnika stratności zarejestrowano podczas badania polipropylenu z barwnikiem.

Stwierdzono, że przebiegi wykresów modułu zachowawczego zarówno polipropylenu, jak i polipropylenu barwionego przed i po procesie starzenia promieniami UV są do siebie zbliżone, ale ich wartości maksymalne różnią się między sobą.

Stwierdzono również istotny wpływ starzenia UV na właściwości termiczne i strukturę badanych materiałów polimerowych. Na podstawie badań metodą DSC zaobserwowano dla próbek po starzeniu UV zmniejszenie ilości fazy krystalicznej zarówno polipropylenu, jak i polipropylenu z dodatkiem barwnika, przy czym zakres temperatury topnienia uległ zmianom.

## LITERATURA

- [1] Żuchowska D., Polimery konstrukcyjne, Wyd. II, WNT, Warszawa 2000.
- [2] Sikora R., Tworzywa wielkocząsteczkowe, Rodzaje, właściwości i struktura, Politechnika Lubelska, Lublin 1991.
- [3] Kelar K., Modyfikacja polimerów, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1992.
- [4] Hyla I., Tworzywa sztuczne, PWN, Warszawa 1984.
- [5] Pielichowski J., Puszyński A., Technologia tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa 1994.
- [6] Łączyński B., Tworzywa wielkocząsteczkowe, Rodzaje i własności, WNT, Warszawa 1982.
- [7] 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.
- [8] Gnatowski A., Koszkuł J., Investigation on PA/PP Mixture Properties by Means of DMTA Method, *Journal Materials Processing Technology* 2006, 175, 212-217.
- [9] Ferry J.D., Lepkosprężystość polimerów, WNT, Warszawa 1965.
- [10] 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.
- [11] Medhaug I., Olseth J., Reuder J., UV radiation and skin cancer in Norway, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 2009, 96, 232-241.
- [12] Wetton R.E., De Blok R., Corish P.J., Badania mieszanin polimerów i oddziaływań między składnikami tych mieszanin metodą analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA), *Polimery* 1990, 163-166.
- [13] Zawadzki J., Problemy wyęczenia i znużenia polimerów jako tworzyw konstrukcyjnych, PWN, Warszawa 1978.