

Renata Sobczak¹, Zygmunt Nitkiewicz²

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Józef Koszkuł³

Politechnika Częstochowska, Katedra Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Zarządzania Produkcją, al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa

WŁAŚCIWOŚCI DYNAMICZNE I STRUKTURA KOMPOZYTÓW POLIPROPYLENU Z WŁÓKNEM SZKLANYM

Przeanalizowano wpływ zawartości włókna szklanego na dynamiczne właściwości mechaniczne kompozytów na osnowie polipropylenu. Badaniom poddano kompozyty o zawartości 30 i 50% włókna szklanego. W celach porównawczych badano też dynamiczne właściwości mechaniczne osnowy kompozytu oraz określono wpływ wygrzewania na te właściwości. Przedstawiono również wyniki badań strukturalnych wykonanych z wykorzystaniem mikroskopii optycznej oraz skaningowej.

Słowa kluczowe: kompozyt, osnowa polipropylenowa, włókno szklane, właściwości dynamiczne, struktura sferulityczna

DYNAMIC PROPERTIES AND STRUCTURE OF POLYPROPYLENE COMPOSITES REINFORCED GLASS FIBRE

The effect of glass fibre content on dynamical properties of polypropylene composites has been examined. Within the confines of the work the annealing influence on the properties has also been determined. Polypropylene and its composites filled with 30 and 50% of glass fibre have been tested. The investigation of dynamical properties of composites matrix has been made in order to compare. Figure 1 shows the storage modulus (E') and loss modulus coefficient ($\text{tg}\delta$) measured by DMA at 10 and 20 Hz as a function of temperature for composites: PP+30% glass fibre (Fig. 1a) and PP+50% glass fibre (Fig. 1b). The glass transition the most evident for polypropylene. In case of polypropylene composites range of glass transition is less evident, in particular for composite polypropylene with 30 and 50% glass fibre content. It was found, that increase in of glass fibre content in the composites decrease value of $\text{tg}\delta$. The influence of heat-treatment (soaking) shows the bigger values of the storage modulus E' . Optical microphotographs of thin polypropylene and composite specimens ($\sim 10 \mu\text{m}$) were taken by using a Polam - 113 polarizing light microscope. In the composites (Fig. 3), the PP spherulites are not well defined and their size decreases which could be attributed to restrictions created by the glass fibres on the development of a spherulitic structure. SEM microphotographs of different magnifications are shown in Figure 4: the composites PP+50% GF (Fig. 4a) and PP+50% GF after soaking (Fig. 4a). Spherulit structure occurs in polypropylene as well as in its composites. SEM microphotographs provide evidence of good filler dispersion in the matrix, effective wetting of fibres by the matrix and strong interfacial adhesion between the components.

Key words: composite, polypropylene matrix, glass fibre, dynamic properties, spherulitic structure

WSTĘP

Kompozyty polimerowe wzmocnione włóknami są efektem poszukiwań nowych materiałów konstrukcyjnych, doskonalszych od dotychczas stosowanych. Zastosowanie polimerów jako osnowy pozwoliło nadać kompozytom takie cechy, jak: lekkość, odporność na korozję, zdolność tłumienia drgań, dobrą izolacyjność elektryczną i cieplną oraz łatwość kształtowania. Atrakcyjność tych cech przesądziła o zasięgu stosowania kompozytów polimerowych - od konstrukcji silnie obciążonych, a lekkich (np. szybowce czy zespoły konstrukcyjne samolotów lub raket), przez elementy pracujące w warunkach nieznacznych obciążeń mechanicznych (osłony lub obudowy maszyn), do oprzyrządowania produkcyjnego (np. modele i foremniki dla przeróbki plastycznej).

Właściwości kompozytów polimerowych zależą od

wielu czynników, takich jak: rodzaj osnowy, rodzaj włókna, sposób wykonania kompozytu. Polimery stosowane jako osnowa spełniają w kompozytach następujące funkcje:

- nadają wyrobom żądany kształt,
- umożliwiają przenoszenie obciążeń na włókna,
- kształtują właściwości cieplne, chemiczne oraz palne kompozytów,
- zwiększają możliwości wytwarzania kompozytów.

Kompozyty wzmocnione włóknami najczęściej są stosowane w celu zapewnienia zwiększonej wytrzymałości oraz sztywności, co uzyskuje się przez wprowa-

¹ dr inż., ^{2,3} prof. dr hab. inż.

dzenie wytrzymałych, sztywnych, ale zarazem kruchych włókien do miękkiej, plastycznej osnowy.

Celem niniejszej pracy jest analiza dynamicznych właściwości mechanicznych oraz badania struktury kompozytów na osnowie polipropylenu. W tej pracy określono również wpływ wygrzewania na te właściwości.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań wykorzystano krajowe tworzywo termoplastyczne z grupy poliolefin - polipropylen (PP) o nazwie handlowej Malen P J-400 (prod. Petrochemia Płock S.A.). Do wzmocnienia tego tworzywa zastosowano włókna szklane o symbolu E ze szkła boro-glino-krzemowego, o zawartości tlenków alkalicznych poniżej 1%. Włókna szklane o wyjściowej długości 6 mm i średnicy 15 μm pokryte były preparacją silanową.

Badaniom poddano kompozyty na osnowie polipropylenu zawierające 30 i 50% wag. włókna szklanego (WS). W celach porównawczych badano też osnowę kompozytu. Badania prowadzono na próbkach wtryskiwanych oraz na próbkach po obróbce cieplnej, polegającej na wygrzewaniu w temperaturze 130°C w atmosferze powietrza. Szybkość nagrzewania wynosiła 0,015°C/s, czas wygrzewania 900 s na 1 mm grubości próbki, szybkość chłodzenia 0,01°C/s.

Dynamiczne właściwości mechaniczne kompozytów na osnowie polipropylenu badano na aparacie do badań dynamicznych DMA 242 firmy Netzsch. Urządzenie to zapewnia prowadzenie badań w warunkach izotermicznych mimo efektu samorozgrzewania się tworzyw wskutek rozpraszania energii. Próbki o wymiarach 50x10x4 mm zginano trójpunktowo z 4 różnymi częstotliwościami: 1, 5, 10 i 20 Hz. Badania prowadzono w zakresie temperatury od -25 do 130°C, przy szybkości grzania 2°C/min.

Badania strukturalne przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopii optycznej oraz skaningowej. Obserwacje mikrostruktury prowadzono w świetle zwykłym niespolaryzowanym oraz w świetle spolaryzowanym z wykorzystaniem mikroskopu polaryzacyjnego Polam-113. Badania prowadzono na ścinkach (~10 μm wycinanych na mikrotomie), które po przemyciu w ksylenie zatapiane były w mieszaninie ksyleny z kalafonią między szkiełkami: przedmiotowym i przykrywkowym.

Zastosowanie powiększeń dostępnych w mikroskopii optycznej dostarczyło informacji o strukturze osnowy w polu obserwacji obejmującym kilkanaście sferolitów. Aby wyodrębnić szczegóły struktury w obszarze zawierającym pojedyncze sferolity oraz włókna szklane, zdecydowano o użyciu mikroskopii skaningowej. Obserwacje mikrostruktury prowadzono na mikroskopie skaningowym Joel typ JSM - 5400 oraz na mikroskopie skaningowym Hitachi S-4700 z systemem

mikroanalizy Noran Vantage, stanowiącym wyposażenie laboratorium badawczego Zakładu Mineralogii i Petrografii w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego. Szczegółowy sposób preparatyki badanych próbek omówiono w pracy [1]. Jest on zgodny z zaleceniami podanymi w [2-5].

WYNIKI BADAŃ

Pomiary właściwości dynamicznych stanowią uniwersalną metodę badań zachowania się materiałów pod wpływem wymuszeń dynamicznych sinusoidalnie zmiennych. Dzięki wykorzystaniu metody DMTA możliwe było określenie właściwości lepkosprężystych materiałów zarówno w funkcji temperatury, jak i częstotliwości [6]. Moduły zespolone są indywidualnymi właściwościami tworzyw sztucznych, pozostając w ścisłych korelacjach z ich cechami lepkosprężystymi, w wyniku czego zależą od temperatury badania. W danej temperaturze nie można ich jednak traktować jak „stałe materiałowe”, ponieważ są funkcjami częstotliwości obciążania próbek [7].

Zmiany wartości modułu zachowawczego E' i kąta stratności mechanicznej $\text{tg}\delta$ w zależności od temperatury i zawartości włókna szklanego przy częstotliwościach drgań 10 i 20 Hz dla kompozytu PP+50% WS przedstawiono na rysunku 1. Wyznaczone metodą DMTA wartości temperatury zeszklenia T_g oraz tangensa kąta stratności mechanicznej $\text{tg}\delta$ badanych kompozytów przy różnych częstotliwościach drgań zestawiono w tabeli 1.

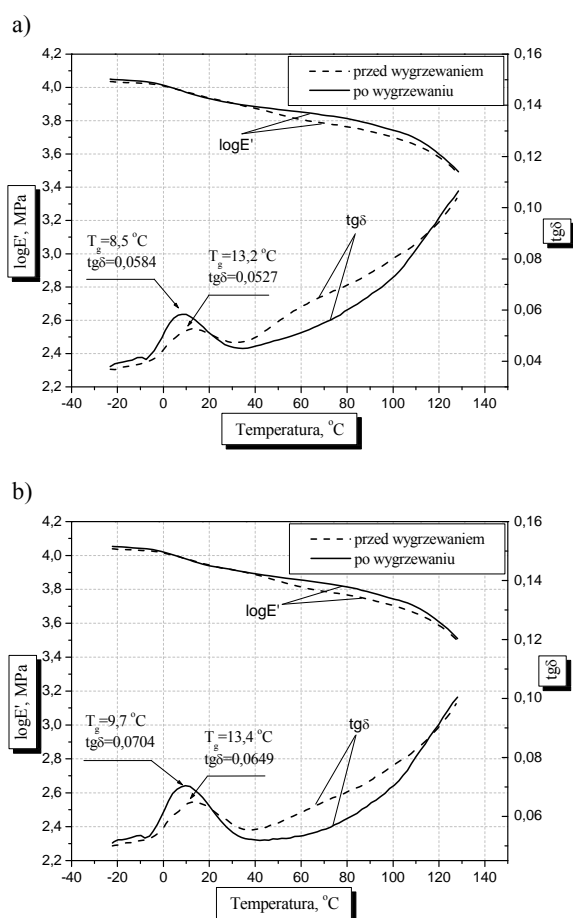
TABELA 1. Wartości temperatury zeszklenia T_g oraz tangensa kąta stratności mechanicznej $\text{tg}\delta$ badanych kompozytów

TABLE 1. The values temperature glass transitions T_g and loss modulus coefficient $\text{tg}\delta$ of the composites investigated

Materiał	1 Hz		5 Hz		10 Hz		20 Hz	
	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\text{tg}\delta$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\text{tg}\delta$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\text{tg}\delta$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\text{tg}\delta$
PP	11,7	0,098	13,6	0,098	14,6	0,100	16,0	0,104
PP ob.	7,4	0,088	10,1	0,091	11,2	0,095	12,8	0,098
PP+30% WS	10,7	0,065	11,9	0,065	13,1	0,066	13,4	0,069
PP+30% WS ob.	4,2	0,059	6,1	0,061	7,2	0,063	7,9	0,066
PP+50% WS	11,2	0,049	12,7	0,048	13,2	0,053	13,4	0,065
PP+50% WS ob.	4,7	0,054	8,5	0,058	8,5	0,058	9,7	0,070

Charakter zmian modułu zachowawczego w funkcji temperatury jest podobny dla wszystkich zadanych częstotliwości. Zakres odkształceń sprężystych charakteryzuje się niewielkim wpływem temperatury na moduł zachowawczy kompozytów polipropylenu z włóknem

szklanym. W tym zakresie wartość modułu E' mieści się w granicach od 3400 MPa przy częstotliwości 1 Hz w przypadku polipropylenu do 11 200 MPa dla kompozytu polipropylenu z zawartością 50% włókna szklanego przy częstotliwości 10 Hz (rys. 1a). Przejście w stan szklisty jest najbardziej widoczne dla polipropylenu przed wygrzewaniem, który był zginany trójpunktowo przy częstotliwości 20 Hz. Przy takiej częstotliwości drgań zaobserwowano największe zmniejszenie się modułu zachowawczego w funkcji temperatury. Dla kompozytów na osnowie polipropylenu wzmocnianych włóknem szklanym o zawartościach 30 i 50% po wygrzewaniu (rys. 1b) zakres przejścia w stan szklisty jest mniej wyraźny. W tym zakresie zmniejszenie modułu zachowawczego przebiega znacznie wolniej.



Rys. 1. Zależność modułu zachowawczego i współczynnika stratności mechanicznej w funkcji temperatury dla kompozytu PP+50% WS: a) częstotliwość 10 Hz, b) częstotliwość 20 Hz

Fig. 1. The storage modulus and loss tangent coefficient as a function of temperature for composite PP+50% WS: a) frequency 10 Hz, b) frequency 20 Hz

Charakter zmian wartości tangensa kąta stratności mechanicznej w funkcji temperatury przy różnych częstotliwościach drgań jest jednakowy. Można jedynie zauważyć przesunięcie wartości temperatury, przy której występuje maksimum. Na przykład dla kompozytu PP+50% włókna szklanego po wygrzewaniu zginanego

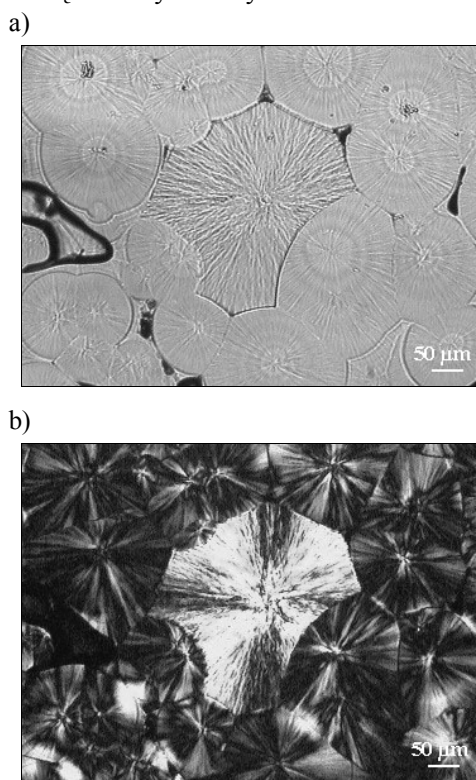
z częstotliwością 1 Hz (tab. 1), temperatura zeszklenia obszarów bezpostaciowych materiału osnowy wynosiła $4,7^{\circ}\text{C}$, a przy częstotliwości 20 Hz temperatura zeszklenia T_g była wyższa i wynosiła $9,7^{\circ}\text{C}$ (rys. 1b).

Korzystając z danych zawartych w tabeli 1 i wykresów przedstawionych na rysunku 1, łatwo zaobserwować, że wprowadzenie włókien do polimerowej osnowy przyczynia się do znacznego wzrostu modułu zachowawczego E' i obniżenia wartości $\text{tg}\delta$. Wartość modułu zachowawczego w przypadku kompozytu zawierającego 50% włókien szklanych jest prawie czterokrotnie wyższa od modułu zachowawczego polipropylenu. Świadczy to o efektywnej roli włókien wzmocniających badane kompozyty. Polipropylen oraz kompozyty na jego osnowie o zawartości 30% włókien szklanych charakteryzują się mniejszymi wartościami $\text{tg}\delta$ po wygrzewaniu. Natomiast w przypadku kompozytu polipropylenu zawierającego 50% włókien szklanych wartości $\text{tg}\delta$ po wygrzewaniu są nieznacznie wyższe w porównaniu do próbek niepoddanych zabiegom obróbki cieplnej. Maksimum na wykresie $\text{tg}\delta$ w funkcji temperatury przy danej częstotliwości odpowiada temperaturze zeszklenia T_g obszarów bezpostaciowych (amorficznych) polimeru. Analizując otrzymane wykresy (rys. 1) można zauważyć, że maksima na krzywych $\text{tg}\delta(T)$ występują w nieco różnych temperaturach. Dostrzegalny jest związek między położeniem maksimum $\text{tg}\delta$ a częstotliwością działania obciążenia. Zauważa się, że im wyższa częstotliwość drgań, tym wyższa temperatura zeszklenia obszarów bezpostaciowych badanych materiałów [8]. Przejście w stan szklisty jest najbardziej widoczne dla materiału osnowy. Jest to spowodowane większą ruchliwością makrocząstek polipropylenu.

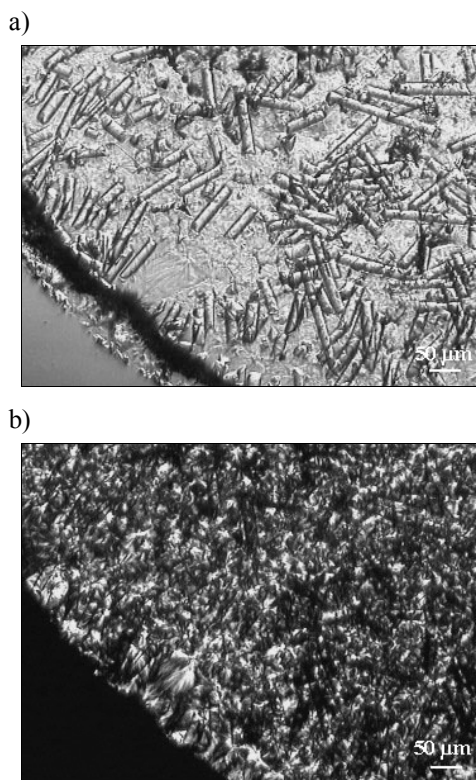
Obserwacje struktury prowadzono z zastosowaniem mikroskopii optycznej w świetle zwykłym niespolaryzowanym (rys. 2a, 3a) i w świetle spolaryzowanym (rys. 2b, 3b). Zastosowanie niewielkiego powiększenia (200x) umożliwiło obserwacje struktury w obszarach zawierających kilkanaście sferolitów. Badania te dostarczyły informacji o wielkości sferolitów występujących w polimerowej osnowie oraz o rozmiarze zastosowanych włókien wzmocniających. Wielkość sferolitów polipropylenu wyznaczona metodą optyczną mieści się w zakresie $20\div 495\ \mu\text{m}$. Na niektórych mikrografach widoczne są sferolity mocniej transmitujące światło niż obszary sąsiednie (rys. 2b). Może to być spowodowane prawdopodobnie tym, że ich powierzchnia w inny sposób przylega do szkiełka nakrywkowego.

Określenie wielkości sferolitów występujących w polimerowej osnowie badanych kompozytów jest trudne z uwagi na zniekształcenia obrazu spowodowane obecnością włókien szklanych. O obecności struktur krystalicznych w kompozytach świadczy jedynie depolaryzacja światła. Ponadto, potwierdzeniem obecności sferolitów w badanych kompozytach jest mikrografia

obrazująca strefę brzegową preparatu (rys. 3), gdzie widoczne są sferolity osnowy.



Rys. 2. Mikrofotografie polipropylenu po wygrzewaniu
Fig. 2. Optical microphotographs of polypropylene after soaking

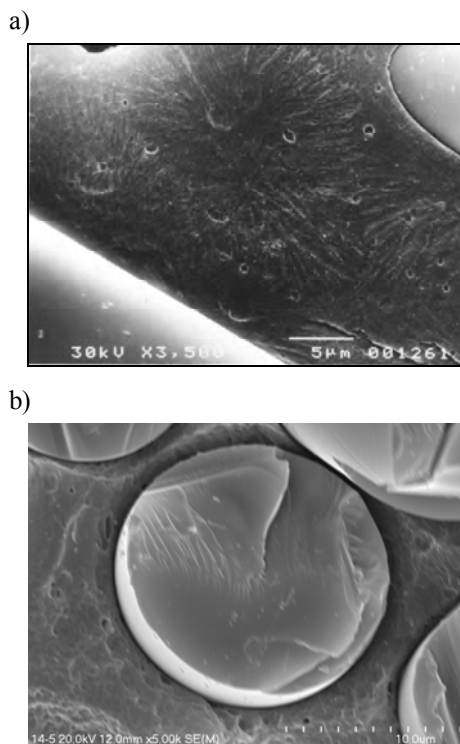


Rys. 3. Mikrofotografie kompozytu PP+30% włókna szklanego po wygrzewaniu
Fig. 3. Optical microphotographs PP+30% glass fibre after soaking

Włókna szklane nie stanowią zarodków krystalizacji dla osnowy w badanych kompozytach. Ograniczają znacznie rozrost sferolitów, które powstają w dużej ilości w całej objętości próbek kompozytów. Rozmiary sferolitów w badanych kompozytach nie są zbyt duże, wynoszą ok. 20 µm.

Na uwagę zasługują zarejestrowane obszary amorficzne występujące w osnowie. Są one widoczne w świetle spolaryzowanym w postaci ciemnych plam (rys. 3b), natomiast w świetle niespolaryzowanym w postaci kanalików (rys. 3a).

Obserwacje morfologii struktury prowadzono również z wykorzystaniem elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM). Badania te umożliwiły obserwację szczegółów struktury w obszarze zawierającym pojedyncze sferolity, przy zastosowaniu powiększeń od 1000 do 5000x. Na podstawie mikrostruktur przedstawionych na rysunku 4 można określić wielkość sferolitów polipropylenu. Sferolity są zróżnicowane zarówno kształtem, jak i wielkością. Można zauważyć występowanie sferolitów mniejszych ok. 20 µm (w przypadku kompozytów), jak również znacznie większych ok. 400 µm (polipropylen). Podobne wielkości stwierdzono na podstawie obserwacji prowadzonych z wykorzystaniem mikroskopii optycznej. Wielkości struktur krystalicznych w próbkach poddanych wygrzewaniu są większe w porównaniu do próbek niepoddanych zabiegom obróbki cieplnej. Zastosowanie powiększeń 3500 i 5000x podczas badań struktury kompozytów na osnowie polipropylenu wzmocnianych różną zawartością włókien szklanych umożliwiło obserwację obszarów zawierających zarówno włókna szklane, jak i osnowę kompozytów (rys. 4).



Rys. 4. Mikrostruktury: a) PP+50% WS, b) PP+50% WS po wygrzewaniu

Fig. 4. Microstructure of: a) polypropylene+50% GF, b) polypropylene +50% GF after soaking

Pomimo dużej zawartości włókien szklanych widoczna jest sferolityczna budowa osnowy. Sferolity występujące w polimerowej osnowie kompozytów są jednak mniejsze w porównaniu do polipropylenu. Rozmieszczenie włókien w osnowie wydaje się być prawidłowe. Na granicy faz włókno-osnowa brak dostrzegalnych wad (pęknięcia, pustki). Świadczy to o tym, że włókna wzmacniające dobrze przylegają do materiału osnowy.

WNIOSKI

Na podstawie powyższych wyników badań można sformułować następujące stwierdzenia i wnioski:

- Wprowadzenie włókien do polimerowej osnowy przyczynia się do znacznego wzrostu modułu zachowawczego wyznaczonego metodą DMTA. W przypadku kompozytu zawierającego 50% włókien szklanych moduł zachowawczy jest prawie czterokrotnie wyższy od modułu zachowawczego polipropylenu. Świadczy to o efektywnej roli włókien wzmacniających badane kompozyty.
- Włókna szklane powodują stopniowe obniżanie wartości współczynnika stratności mechanicznej ($\text{tg}\delta$) w funkcji temperatury dla badanych kompozytów. Im większa zawartość włókien w kompozycie, tym mniejsza wartość $\text{tg}\delta$ (tab. 1). Podobną korelację można spotkać w literaturze [9]. Materiały polimerowe mające wartość współczynnika stratności mechanicznej w granicach $0,1 \leq \text{tg}\delta \leq 0,2$ mają zdolność tłumienia drgań [10]. Zmniejszenie wartości współczynnika stratności mechanicznej w miarę wzrostu zawartości włókien szklanych świadczy więc o pogorszeniu się właściwości tłumiących badanych kompozytów.
- Badane kompozyty charakteryzują się sferolityczną strukturą nadcząsteczkową. Wielkość sferolitów polipropylenu wyznaczona metodą optyczną oraz przy wykorzystaniu mikroskopii skaningowej mieści się w zakresie 20÷495 μm . Włókna szklane ograniczają

znacznie rozrost sferolitów, powstających w dużej ilości w całej objętości próbek kompozytów. Rozmiary sferolitów w badanych kompozytach nie są zbyt duże, wynoszą ok. 20 μm .

LITERATURA

- [1] Nitkiewicz Z., Koszkuł J., Sobczak R., Mikro- i rentgenostrukturalne badania polipropylenu i jego kompozytów z włóknem szklanym, *Kompozyty (Composites)* 2001, 1, 2, 127.
- [2] Bociąga E., Procesy determinujące przepływ tworzywa w formie wtryskowej i jego efektywność, *Seria Monografie Nr 82, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa* 2001.
- [3] Murphy M.W., Thomas K., Bevis M.J., Relationships between injection moulding conditions, micromorphology and impact properties of polypropylene: 1. A typical commercial grade, *Plastic and Rubber Processing and Applications* 1988, 9, 3.
- [4] Psarski M., Piórkowska E., Gałęski A., Crystallization of polyethylene from melt with lowered chain entanglements, *Macromolecules* 2000, 33, 916.
- [5] Sheiko S.S., Möller M., Reuvekamp E.M.C.M., Zandbergen H.W., Calibration and evaluation of scanning force microscopy probes, *Physical Review* 1993, Part B, 48, 5675.
- [6] Sobczak R., Nitkiewicz Z., Koszkuł J., Badania dynamicznych właściwości mechanicznych kompozytów na osnowie polipropylenu wzmocnionych włóknem szklanym, *Kompozyty (Composites)* 2002, 2, 3, 78.
- [7] Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J., *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 2000.
- [8] Przygocki W., Włochowicz A., *Fizyka polimerów*, WN PWN, Warszawa 2001.
- [9] Pegoretti A., Ricco T., Fatigue crack propagation in polypropylene reinforced with short glass fibres, *Composites Science and Technology* 1999, 59, 1055-1062.
- [10] Żuchowska D., *Polimery konstrukcyjne*, WNT, Warszawa 1995.

Recenzent
Marian Klasztorny