

Przemysław Postawa¹, Józef Koszkuł²

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

OBSERWACJE MIKROSKOPOWE POLIMERÓW I ICH KOMPOZYTÓW

Budowa morfologiczna polimerów oraz procesy, podczas których zachodzi jej kształtowanie, mają istotny wpływ na właściwości wytworów wtryskowych, w szczególności tych, od których wymagana jest wysoka jakość rozumiana głównie poprzez dokładność wymiarowo-kształtową, powtarzalność i jednorodność budowy morfologicznej. Jedną z niedoskonałości przetwórstwa jest fakt, że nie ma możliwości uzyskania jednorodnej struktury w całej objętości formowanej wypraski. Związane jest to z procesami krystalizacji i różnymi warunkami, w jakich ona zachodzi w poszczególnych obszarach jednej i tej samej wypraski. Nie ulega wątpliwości, że należy dążyć do osiągnięcia optymalnych warunków, które zapewnią możliwie najmniejszą anizotropię właściwości strukturalnych. Bardzo pomocne w takich pracach są metody badań strukturalnych.

Słowa kluczowe: materiał polimerowy, warunki przetwórstwa, morfologia, krystalizacja

THE MICROSCOPIC OBSERVATION OF POLYMERS AND ITS COMPOSITES

Injection process seems to be simple on the surface, but it is, in reality extremely complex connection of several parameters. In a short time (several to twenty seconds) the state of the plastic which will influence its behaviour, its functional and strength features is frozen. One should therefore seek such solution, so that ensuring high quality of the product the smallest financial expenditure is possible i.e. select processing parameter in such a way, that energy consumption for a cycle should be as low as possible. Properties of injection molding parts, a specially accuracy dimensions and shape are depend on morphology of polymeric materials and processes running during cooling stage and crystallization. It is not possible to get a perfect morphology all over the injection molding part, because there are different conditions of crystallization and solidification of polymer in the other parts of molding during cooling stage. So we should use the optimal parameters of injection molding to get "better" morphology and mechanical properties of molded parts. Polyoxymethylene POM (SANITAL) M8 from group of partly crystalline polymers has been used for research. This is one of constructional materials commonly used in different types of precision mechanisms parts. It is characterized by large abrasion/high temperature resistance and low water absorbing capacity. The second one was polypropylene (MALEN P J-400) composite with 50% of glass fiber. Some of the new experimental optical technique of morphology investigations of polymers were presented in this paper. Results of morphology investigations using microscopic observation prove that mould temperature and cooling speed influences on propriety injection molded part and especially mechanical properties and dimensional accuracy. Using of high mold temperature and long time of cooling stage during injection molding can give better morphology and properties.

Key words: polymer, processing conditions, morphology, crystallization

WSTĘP

Technologie polimerowe należą do najprężniej rozwijających się w obecnych czasach. Pojawienie się nowych ulepszonych modyfikatorów oraz napelnaczy, w szczególności włóknistych, spowodowało, że materiały polimerowe znalazły zastosowanie tam, gdzie do tej pory nie widziano możliwości ich wykorzystania [1, 2]. Wśród obecnie przetwarzanych polimerów największy udział stanowią tworzywa termoplastyczne, ich mieszaniny oraz kompozyty [3, 4], przetwarzane głównie technologią wtryskiwania i wytłaczania.

Przemysł motoryzacyjny, precyzyjny oraz elektroniczny jest głównym odbiorcą i jednocześnie zleceniodawcą postępu i wdrażania nowoczesnych technologii w przetwórstwie tworzyw polimerowych. Główną grupą tworzyw wykorzystywanych do produkcji części maszyn i urządzeń precyzyjnych są tworzywa termoplastyczne zarówno bezpostaciowe, jak i częściowo krystaliczne.

Jednocześnie wymagania, jakie są obecnie stawiane tym wytworom, powodują, że ciągle trwają prace nad doskonaleniem i minimalizowaniem niedoskonałości przetwórstwa w celu uzyskiwania wytworów poprawnych technologicznie i charakteryzujących się wysokimi właściwościami użytkowymi, estetycznymi i mechanicznymi ze zdecydowanym naciskiem na te ostatnie.

Do analizowania skutków i poprawności technologii przetwórstwa bardzo przydatne są nowoczesne metody badań i oceny zarówno ilościowej, jak i jakościowej otrzymywanej struktury polimerów w wytworach. Do jakościowej oceny można zaliczyć wszelkiego rodzaju obserwacje mikroskopowe, natomiast do ilościowej techniki pomiarowe, dające informacje w postaci zawartości np. fazy krystalicznej w analizowanej próbce (różnicowa kalorymetria skaningowa DSC, metody rentgenowskie WAXS).

¹ dr inż., ² prof. dr hab. inż.

MATERIAŁY I APARATURA

W pracy zaprezentowano wyniki badań dwóch wybranych tworzyw termoplastycznych: poliacetalu o nazwie handlowej Sanital M-8 produkcji Rhodia Plastics Engineering oraz krajowego polipropylenu Malen P J-400 napełnionego włóknem szklanym.

Obserwacje zmian morfologii zachodzących podczas procesu topnienia i krystalizacji próbki poliacetalu (POM) prowadzone były za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego przy zastosowaniu zestawu składającego się z następujących urządzeń:

- stolik grzewczy Mettler Toledo FP82HT,
- procesorowy układ sterujący Mettler Toledo FP90,
- mikroskop polaryzacyjny „POLAM P -113”,
- komputerowy system rejestracji obrazu - kamera video „Panasonic KR-222”, komputerowa karta video „MIRO” i obsługujący komputer PC.

Zastosowana cела stolika grzewczego umożliwia obserwację procesów zmiany morfologii przebiegających w badanym materiale. Procesorowy system sterowania ogrzewaniem celi pozwala na zaprogramowanie szybkości ogrzewania próbki przez ustalenie temperatury rozpoczęcia programowego grzania, szybkości wzrostu temperatury oraz temperatury końcowej.

Kompozyt polipropylenu napełnionego włóknem szklanym badano z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego, na którym obserwowano przelomy próbek poddawanych rozciąganiu. Obserwacje mikrostruktury prowadzono na mikroskopie skaningowym Joel typ JSM - 5400. Wypolerowane próbki do badań w kształcie stożka ściętego, o kącie wierzchołkowym 60° i powierzchni ściana wierzchołka 1 mm^2 , trawiono przez 4÷4,5 godziny w temperaturze pokojowej. Odczynnikiem trawiącym był roztwór nadmanganianu potasu o stężeniu wagowym 0,7% wag. w mieszaninie stężonego kwasu siarkowego ze stężonym kwasem ortofosforowym w stosunku objętościowym 2:1. Po trawieniu próbki płukano i suszono, a następnie w celu uzyskania warstwy przewodzącej napyłono złotem w ilości 0,1 g na próbkę.

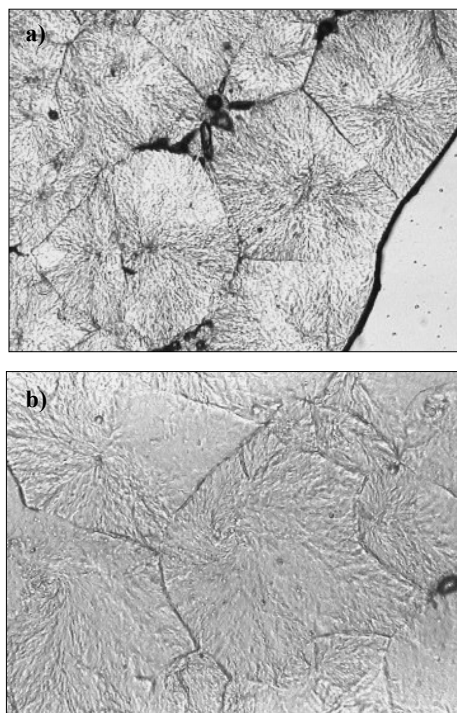
PRZEDSTAWIENIE WYBRANYCH WYNIKÓW

Jako pierwsze przedstawiono wyniki badań mikroskopowych prowadzonych na mikroskopie optycznym w świetle przechodzącym białym i spolaryzowanym [5].

Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe morfologie próbek poliacetalu pobranych z wyprasek wtrysniętych do formy o różnej temperaturze ($T_f = 30$ i 70°C) przy zachowaniu tych samych pozostałych warunków przetwórstwa. Dzięki wyraźnie widocznym granicom pomiędzy poszczególnymi sferolitami można było optycznie wyznaczyć ich wymiary. W obserwowanych morfologiach próbek chłodzonych w formie o temperaturze

30°C wahają się one pomiędzy 60 a $90 \mu\text{m}$, natomiast dla temperatury formy 70°C od 112 do $147 \mu\text{m}$.

Korzystając ze specjalnego stolika grzejnego możliwe było prześledzenie i wizualizacja kolejnych etapów wzrostu sferolitów próbek chłodzonych z różną szybkością. Badania wykonano dla próbek z POM przy szybkościach chłodzenia 5, 10 oraz $20^\circ\text{C}/\text{min}$.



Rys. 1. Morfologia próbki z POM otrzymanej w temperaturze formy: a) 30°C , b) 70°C ; pow. 176x

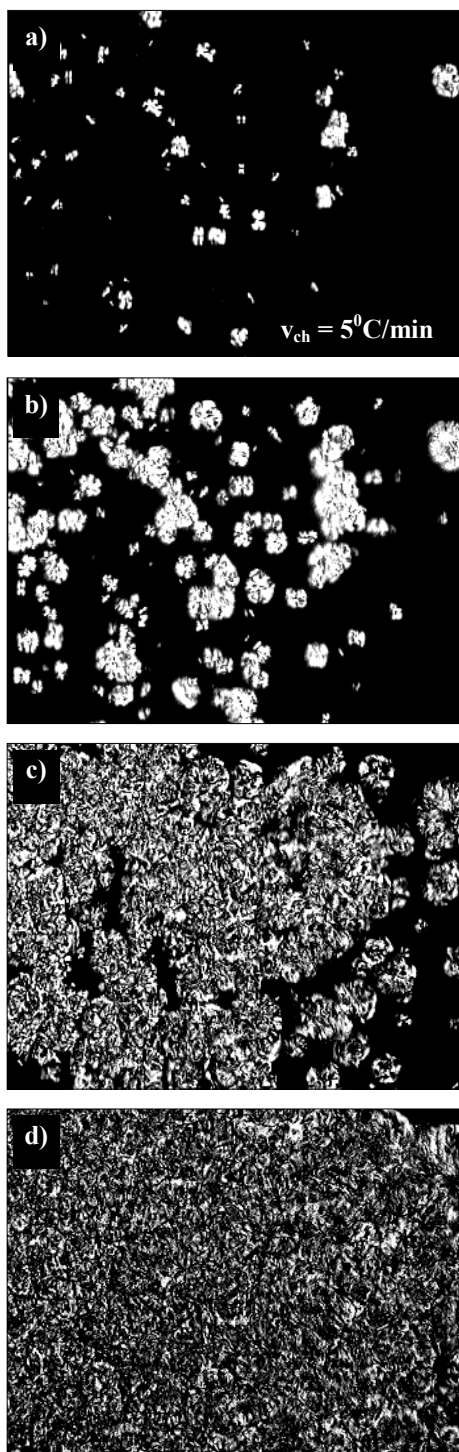
Fig. 1. Morphology of POM sample, mold temperature: a) 30°C , b) 70°C ; magn. 176x

Podczas ogrzewania próbki wyznaczono optycznie temperaturę topnienia POM, która wyniosła 162°C . W tej temperaturze nastąpił całkowity brak świecenia fazy krystalicznej w próbce. Przy dalszym ogrzewaniu zaobserwowano rozpyływanie się próbki spowodowane zmniejszeniem lepkości tworzywa. W temperaturze 220°C zatrzymano wzrost temperatury na 10 minut w celu wyrównania warunków termicznych w całej próbce. Po tym czasie zaczęto chłodzenie próbek kolejno z szybkościami 5, 10, $20^\circ\text{C}/\text{min}$, obserwując jednocześnie ich zachowanie się w świetle spolaryzowanym.

Krystalizacja POM zachodzi najintensywniej w przedziale temperatury pomiędzy 150 a 135°C , zatem w próbce chłodzonej z szybkością $20^\circ\text{C}/\text{min}$ krystalizacja (proces nukleacji i wzrostu sferolitów) trwa zaledwie 45 s. Po tym czasie i przekroczeniu temperatury 135°C wzrost sferolitów zostaje zahamowany ze względu na rosnącą, wraz ze spadkiem temperatury, lepkość tworzywa, która uniemożliwia tworzenie się uporządkowanych form krystalicznych ze skłębionej fazy bezposta-

ciowej. Objawia się to wyraźnymi różnicami w otrzymanej morfologii.

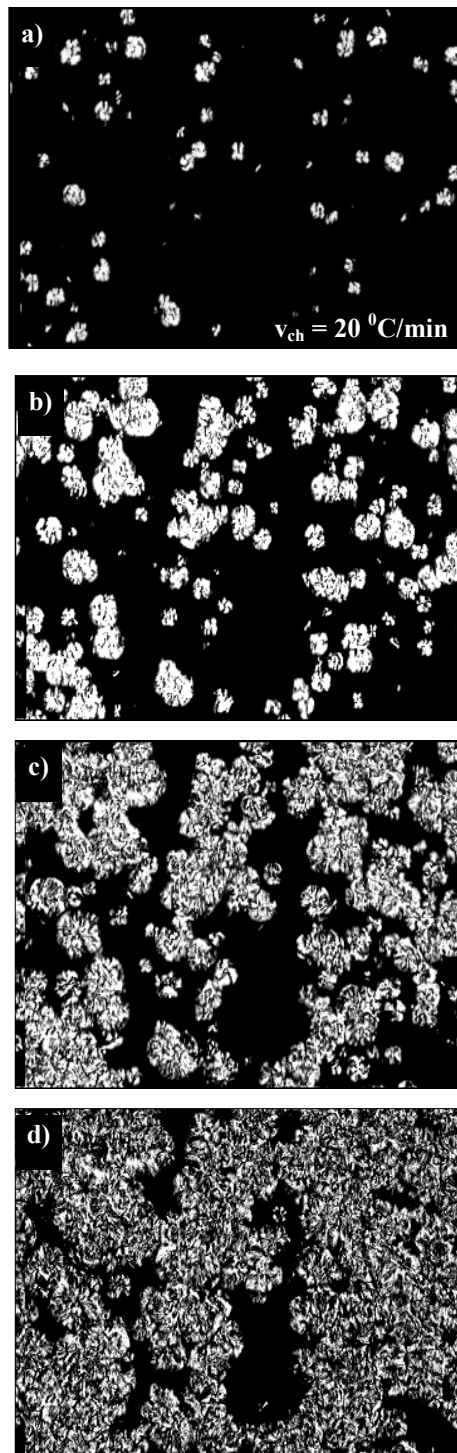
Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono zdjęcia obrazujące różnice w morfologii uzyskanej podczas chłodzenia polimeru z szybkościami 5 i 20°C/min. Pierwszy obraz z serii to początek procesu krystalizacji, natomiast ostatni to jej koniec, po schłodzeniu poniżej temperatury 135°C.



Rys. 2. Przebieg krystalizacji w czasie chłodzenia z szybkością 5°C/min, w temperaturze: a) 148°C, b) 142°C, c) 138°C, d) 134°C; pow. 176x

Fig. 2. Run of the crystallization during cooling stage with speed 5°C/min, in temperature: a) 148°C, b) 142°C, c) 138°C, d) 134°C; magn. 176x

Morfologia uzyskana podczas chłodzenia z szybkością 5°C/min charakteryzuje się zwartą budową (rys. 2); brak ciemnych obszarów fazy bezpostaciowej pozwala stwierdzić, że będzie ona bardziej korzystna z punktu widzenia właściwości mechanicznych od tej otrzymanej podczas chłodzenia z szybkością 20°C/min (rys. 3).

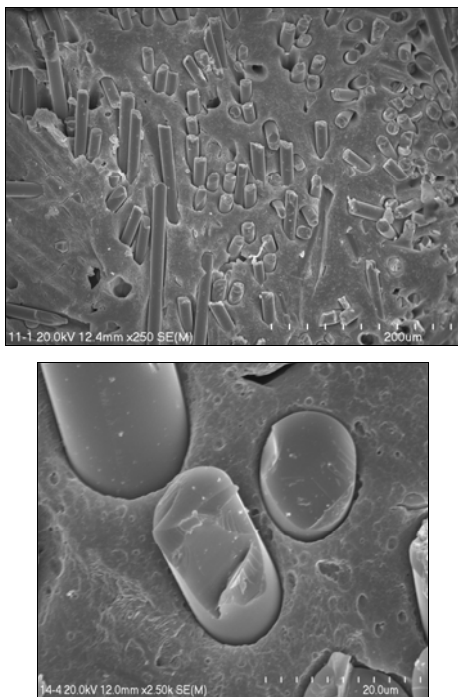


Rys. 3. Przebieg krystalizacji w czasie chłodzenia z szybkością 20°C/min, w temperaturze: a) 148°C, b) 142°C, c) 138°C, d) 134°C; pow. 176x

Fig. 3. Run of the crystallization during cooling stage with speed 20°C/min, in temperature: a) 148°C, b) 142°C, c) 138°C, d) 134°C; magn. 176x

Ma to również istotny wpływ na właściwości mechaniczne, jakimi będzie się charakteryzowała wypraska. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z mocno uporządkowaną, drobnosferolityczną strukturą o wysokim stopniu krystaliczności, natomiast w drugim przypadku z próbką, której właściwości mechaniczne ze względu na niejednorodną, anizotropową strukturę będą zdecydowanie niekorzystne.

Na rysunku 4 pokazano przykładowe obrazy kompozytu polipropylenu z włóknem szklanym (50% wag.). Przedstawiają one wystające ponad powierzchnię próbki części napelnacza (włókna szklanego). Obrazy te pozwalają na stwierdzenie, na ile dokładnie i równomiernie napelnacz został rozproszony w polimerze. Obserwując jego ułożenie (napelnacza), można wnioskować o stopniu orientacji orientacji związanej z przepływem podczas wtryskiwania.



Rys. 4. Mikrostruktura kompozytu PP+50% włókna szklanego, pow. 250 i 2500x

Fig. 4. Microstructure of PP+50% glass fiber, magn. 250 and 2500x

Przy większych powiększeniach można ocenić adhezję polimeru do powierzchni napelnacza, co ma istotny wpływ przy wyborze substancji proadhezyjnej,

aktywującej powierzchnię włókien podczas ich preparacji pod kątem użytego polimeru.

PODSUMOWANIE

Przedstawione w artykule wyniki badań mikroskopowych pozwalają stwierdzić, że zastosowanie wyższych wartości temperatury formy podczas przetwórstwa powoduje powstawanie większych (lepiej rozwiniętych) sferolitów. Zastosowanie większej szybkości chłodzenia powoduje powstawanie niekorzystnej morfologii z widocznymi rozległymi obszarami fazy bezpostaciowej, czego dowiodły wyniki badań wizualizacji procesu krystalizacji podczas chłodzenia z różnymi szybkościami.

Przedstawione w publikacji metody badań oraz wyniki dzięki nim uzyskane dowodzą, że wynikowa morfologia wytwarzanych wytworów wtryskowych jest bardzo istotna z punktu widzenia kształtowania się właściwości mechanicznych i użytkowych wyprasek. Natomiast wykorzystane metody badawcze przyczyniają się do doskonalenia metod przetwórstwa poprzez minimalizowanie ich niedoskonałości, a tym samym zmniejszanie braków i wadliwych wytworów oraz dobór takich warunków przetwórstwa, które pozwolą na otrzymanie wytworu poprawnego technologicznie przy możliwie najniższych kosztach produkcji.

LITERATURA

- [1] Sikora R., Tworzywa wielkocząsteczkowe, Rodzaje, właściwości i struktura, Politechnika Lubelska, Lublin 1991.
- [2] Łączyński B., Tworzywa wielkocząsteczkowe, Rodzaje i właściwości, WNT, Warszawa 1982.
- [3] Żuchowska D., Polimery konstrukcyjne, WNT, Warszawa 1995.
- [4] Koszkuł J., Materiały polimerowe, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999.
- [5] Postawa P., Analiza wpływu warunków przetwórstwa na wybrane cechy wyprasek wtryskowych, Rozprawa doktorska, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2003.

Recenzent
Tomasz Sterzyński