

Eulalia Klata¹, Izabella Krucińska²

Politechnika Łódzka, Katedra Metrologii Włókienniczej, ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź

Sławomir Borysiak³, Józef Garbarczyk⁴

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań

BADANIA RENTGENOWSKIE PA6 W KOMPOZYTACH Z PRZĘDZ HYBRYDOWYCH

Kompozyty poliamidu 6 (PA6) z włóknami szklanymi wytworzone zostały ze specjalnie zaprojektowanych przędz hybrydowych. Proces łączenia włókien wzmacniających i włókien termoplastycznych w przędzę odbywał się trzema różnymi sposobami: frykcyjnego przędzenia, skręcania, teksturowania pneumatycznego. Uzyskane przędze różniły się strukturą i stopniem wymieszania włókien składowych, czego efektem były różne odległości między włóknami wzmacniającymi w kompozytach otrzymanych z tych przędz, różna impregnacja włókien stopionym termoplastem, a w konsekwencji różna budowa krystaliczna polimerowej osnowy. Badanie krystaliczności PA6, stanowiącego osnowę kompozytów wytworzonych z przędz hybrydowych o różnej strukturze, przeprowadzono metodą rentgenowską.

Słowa kluczowe: badania rtg, kompozyty poliamidu 6 z włóknami szklanymi

X-RAY INVESTIGATIONS OF PA6 IN HYBRID YARN COMPOSITES

Polyamide 6 (PA6)/glass fibres composites were manufactured from specially designed hybrid yarns. As thermoplastic materials, PA6 multifilament and staple polyamide fibres coated with the DT2 antielectrostatic preparation were used. The glass multifilament EC9 with an aminosilane preparation with dispersion of polyurethane resin was used as reinforcing material (Table 1). The hybrid yarns were produced by three different spinning systems: friction spinning, ring twisting and pneumatic texturing [4]. Each of these systems gives a different structure of the yarn and a different level of blending of the reinforcing and thermoplastic fibres (Figs. 1-3):

- friction yarn - a core of yarn from reinforcing multifilaments and a braid from staple thermoplastic multifilaments,
- twisted yarn - two multifilaments arranged parallel and twisted together,
- pneumatic textured yarn - connected over the length of the multifilaments by shifting filament fibres of both components and forming loop structures in the yarn surface.

It causes that distances between fibres in composites produced in the same press conditions are different (Figs. 4-6) and the impregnation of fibres by molten polymer is different. Consequently, a crystalline structure of polymeric matrix is different according to a structure of the used yarn.

The different structure of the hybrid yarns leads to differences in the crystallinity of PA6 matrix in the composites. It influences on the mechanical properties of composites. With the increasing degree of crystallinity, the tensile strength, the stiffness, the modulus of resilience, the hardness of the polymer increases and the impact strength decreases [5].

The supermolecular structure of the polyamide matrix was analyzed by means of wide angle X-ray scattering (WAXS) using CuK_α radiation. The X-ray diffraction pattern was recorded in angle range of $10\text{-}30^\circ 2\theta$. Deconvolution of peaks was performed by the method proposed by Hindeleh and Johnson [7], improved and programmed by Rabiej [8]. The degree of crystallinity (X_c) by comparison of areas under crystalline peaks and amorphous curve was determined.

The diffraction curves for investigated samples exhibit two crystalline peaks. The reflections at 24° and at $20,2^\circ$ indicate a presence of the monoclinic α -crystal form [9, 10]. The highest degree of crystallinity of PA6 is for the composite from twisted yarn - 49%. For PA6 in the composites from friction and textured yarns the values of degree of crystallinity are smaller, 36 and 39% respectively (Table 2).

Key words: x-ray investigations, composite polyamide 6, hybrid yarn

WSTĘP

Wzrastające zainteresowanie kompozytami na osnowie polimerów termoplastycznych wiąże się z opracowywaniem coraz doskonalszych metod ich otrzymywania. Obok względów ekonomicznych procesu wytwarzania kompozytów ogromne znaczenie ma możliwość uzyskania określonych właściwości tworzywa, które są wypadkową właściwości składników i jakości ich połączenia.

Szerokie uznanie znalazły techniki oparte na włókienniczym półprodukcie hybrydowym, zwłaszcza przędzy hybrydowej. Bliski kontakt włókien wzmacniających i termoplastycznych w przędzy stwarza możliwość uzyskania dobrego wymieszania składników w kompozycie, a zatem i dobrej penetracji włókien, co pozwala zredukować w pewnym stopniu niepożądane

¹ mgr inż., ² dr hab. inż., prof. PŁ, ³ dr inż., ⁴ prof. dr hab.

zjawisko delaminatyacji [1]. Ciągłe włókna wzmacniające o równoległym ułożeniu będą w stanie przetrwać większe obciążenia [2]. Ponadto płaski wyrób włókienniczy uzyskany z przędzy hybrydowej, jakim jest np. dzianina, jest idealnym półproduktem do otrzymywania kompozytów o skomplikowanych kształtach [3].

W prezentowanej pracy badania dotyczą kompozytów z przędz hybrydowych w układzie włókna szklane/PA6, wytworzonych trzema różnymi technikami przędzalniczymi [4]. Każda technika daje inną strukturę (inne wymieszanie włókien) i inne właściwości wytrzymałościowe przędzy.

Technika przędzenia frykcyjnego służy do otrzymywania przędz rdzeniowych o niewielkim stopniu wymieszania włókien (rdzeń z włókien szklanych, opłot z włókien odcinkowych poliamidowych), ale o dużej wytrzymałości na zerwanie.

Techniką skręcania otrzymuje się przędę o podobnych właściwościach jak techniką przędzenia frykcyjnego. Multifilamenty biegnące równolegle obok siebie są razem lekko skręcane i tworzą przędę o luźnej strukturze i słabym wymieszaniu włókien.

Przędze teksturowane pneumatycznie otrzymane dzięki rozdmuchującemu działaniu strumienia sprężonego powietrza tworzą strukturę o wysokim stopniu wymieszania włókien i rozbudowanej powierzchni zewnętrznej, jednakże ich wytrzymałość na zerwanie jest stosunkowo niska.

W otrzymanych kompozytach z przędz hybrydowych osnowę stanowi semikrystaliczny polimer, którego budowa morfologiczna wpływa na właściwości mechaniczne tworzywa. Im stopień krystaliczności jest większy, tym lepsza jest wytrzymałość na zrywanie, większa sztywność, moduły sprężystości, twardość polimeru i odporność na ścieranie, mniejsza zaś udurowienie i wytrzymałość zmęczeniowa [5]. Kształtowanie budowy morfologicznej osnowy, zależne przede wszystkim od zadanej temperatury procesu topnienia, czasu przetrzymywania w tej temperaturze oraz szybkości schładzania [6], odbywało się w jednakowych warunkach dla wszystkich trzech rodzajów kompozytów, różne były jedynie użyte przędze.

Przeprowadzono badania krystaliczne polimerowej osnowy techniką rentgenowską, określając przy tym wpływ struktury przędzy, a w konsekwencji i rozmieszczenia włókien wzmacniających w kompozycie na jego mikrostrukturę. Wyznaczono stopnie krystaliczności poliamidowej osnowy w kompozytach otrzymanych z przędz wytworzonych trzema różnymi systemami.

MATERIAŁ BADAŃ

Przedmiotem badań były kompozyty termoplastyczne otrzymane z przędz hybrydowych. Jako materiał termoplastyczny użyte zostały multifilamenty PA6

i poliamidowe włókna odcinkowe produkcji ZWCh „Stilon” Gorzów Wielkopolski. Włókna były pokryte antyelektrostatyczną preparacją DT2. Jako materiał wzmacniający posłużyły multifilamenty szklane EC9 produkcji Krośnieńskich Hut Szkła. Włókna były pokryte preparacją aminosilanową z dodatkiem dyspersji żywicy poliuretanowej. Charakterystykę obu rodzajów włókien przedstawia tabela 1.

TABELA 1. Charakterystyka użytych włókien
TABLE 1. Characteristics of used fibres

Typ włókna	Masa liniowa tex	Wytrzymałość na zerwanie cN/tex	Wydłużenie %	Liczba filamentów	Masa liniowa filamentu dtex
Multifilament szklany EC9	68	48,7	2,12	420	1,6
Multifilament poliamidu 6	26	41,2	39,0	192	1,3
Włókna odcinkowe PA6 o długości 38 mm	-	25,2	37,4	-	2,8

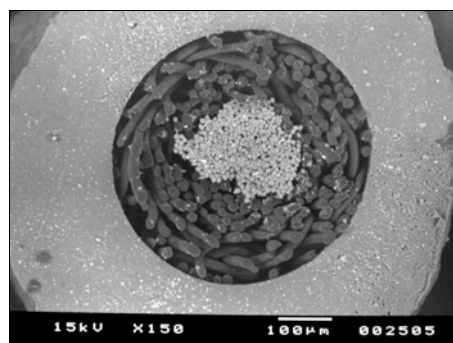
Przędze

1. Przędza frykcyjna, 135,0 tex (rys. 1) - multifilament szklany 68 tex + włókna odcinkowe PA6 w postaci taśmy zgrzeblarkowej, masowy udział szkła - 51,4%,
2. Przędza skręcana, 115,0 tex (rys. 2) - multifilament szklany 68 tex + 2x multifilament PA6 26 tex, liczba skrętu - 90 skr./m, masowy udział szkła - 56,6%,
3. Przędza teksturowana pneumatycznie, 119,0 tex (rys. 3) - multifilament szklany 68 tex + 2x multifilament PA6 26 tex, masowy udział szkła - 55,2%.

Kompozyty

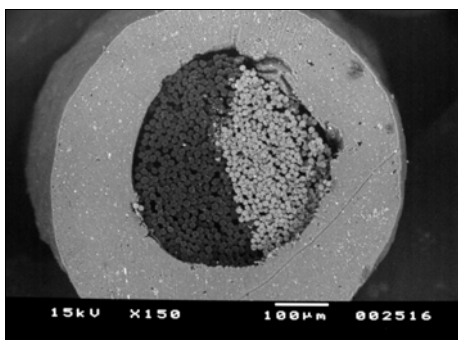
Kompozyty otrzymano z równolegle ułożonych przędz (rys. rys. 4-6) na prasie hydraulicznej z wodnym systemem chłodzącym i systemem doprowadzającym azot. Wysuszone przędze nawinięte na metalową płytkę poddawane były sprasowaniu w następujących warunkach, zapewniających niską degradację poliamidu i dobrą impregnację włókien szklanych:

- 1) konsolidacja: temperatura 260°C, czas 15 minut, ciśnienie 0,012 MPa,
- 2) chłodzenie: temperatura spadająca do 20°C, czas 15 minut, ciśnienie 0,012 MPa.



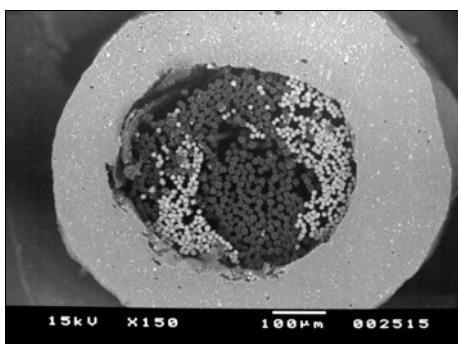
Rys. 1. Przekrój poprzeczny przędzy frykcyjnej (SEM)

Fig. 1. A view of the cross-section of friction yarn (SEM)



Rys. 2. Przekrój poprzeczny przędzy skręcanej (SEM)

Fig. 2. A view of the cross-section of twisted yarn (SEM)

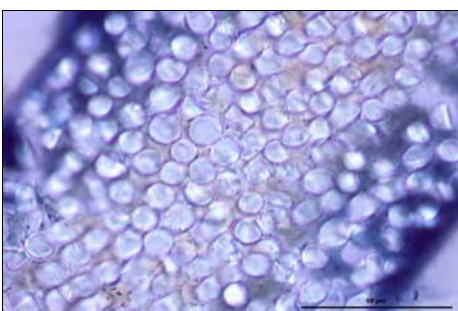


Rys. 3. Przekrój poprzeczny przędzy teksturowanej (SEM)

Fig. 3. A view of the cross-section of textured yarn (SEM)

Grubość kompozytów otrzymanych z jednakowej ilości przędzy wynosiła ok. 0,1 mm.

Badaniom poddawano tylko kompozyty uformowane nad metalową płytką.



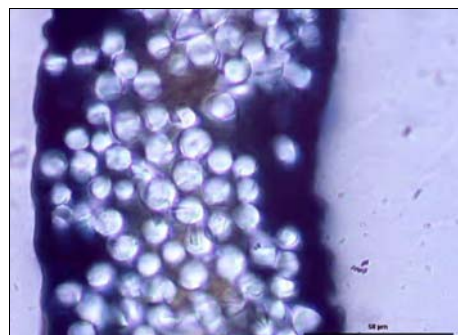
Rys. 4. Przekrój poprzeczny kompozytu z przędzy frykcyjnej (POM)

Fig. 4. A view of the cross-section of friction yarn composite (POM)



Rys. 5. Przekrój poprzeczny kompozytu z przędzy skręcanej (POM)

Fig. 5. A view of the cross-section of twisted yarn composite (POM)



Rys. 6. Przekrój poprzeczny kompozytu z przędzy teksturowanej (POM)

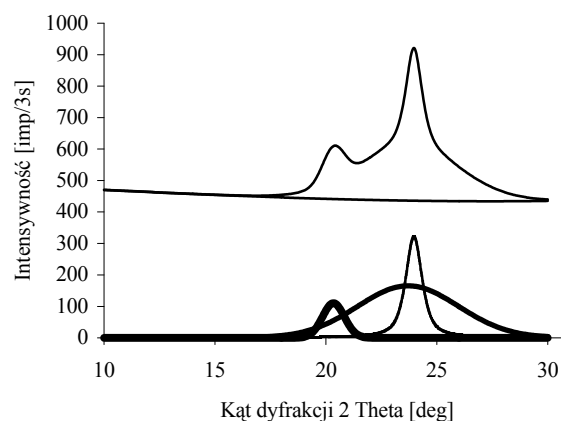
Fig. 6. A view of the cross-section of textured yarn composite (POM)

METODYKA BADAŃ

Badania rentgenowskie metodą szerokokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich (WAXS) wykonano na dyfraktometrze horyzontalnym TUR-M62 z goniometrem HZG-3, sterowanym komputerem PC. Pomiary wykonywano na dyfraktometrze horyzontalnym w zakresie kąta 2θ równym $10\div 30^\circ$, przy wykorzystaniu promieniowania rentgenowskiego $\text{Cu}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ i z krokiem zliczania $0,04^\circ/3 \text{ s}$. Rozdział maksimów dyfrakcyjnych przeprowadzono w oparciu o metodę Hindeleha i Johnsona [7] z wykorzystaniem programu Rabejia [8]. Stopień krystaliczności wyznaczono poprzez porównanie obszarów pochodzących od części krystalicznej do całkowitego obszaru (tzn. obszaru krystalicznego i amorficznego).

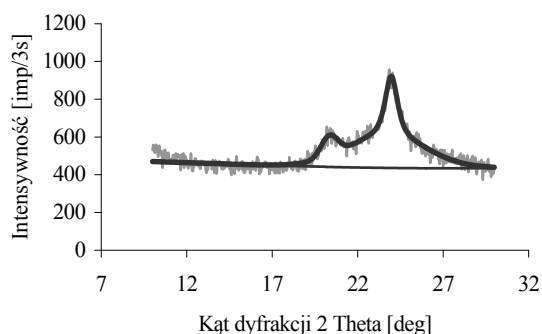
WYNIKI I DYSKUSJA

Otrzymane dyfraktogramy rentgenowskie dla badanych kompozytów wraz z rozkładem na maksima dyfrakcyjne przedstawiają rysunki 7, 9, 11. Dopasowanie krzywych dyfrakcyjnych teoretycznych do krzywych doświadczalnych prezentują rysunki 8, 10 i 12.



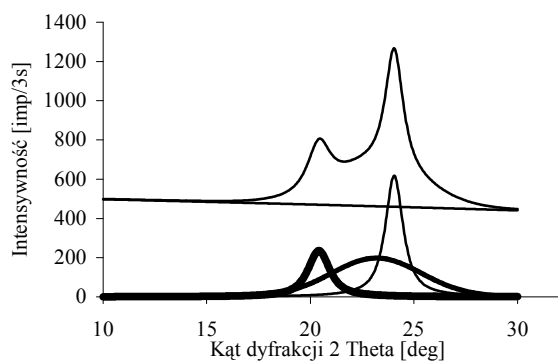
Rys. 7. Krzywa teoretyczna dla kompozytu z przędzy frykcyjnej rozdzielona na maksima dyfrakcyjne

Fig. 7. The theoretical curve for the friction yarn composite yarn resolved into diffraction peaks



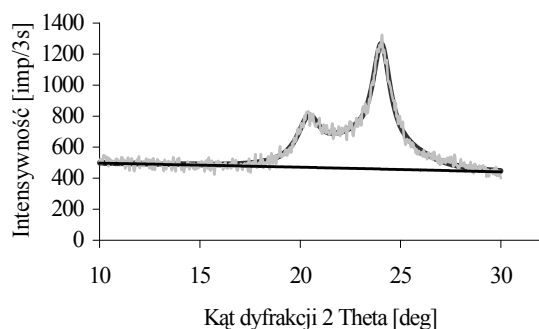
Rys. 8. Dopasowanie krzywej dyfrakcyjnej teoretycznej do doświadczalnej dla kompozytu z przędzy frykcyjnej

Fig. 8. The fitting of a theoretical diffraction curve for an experimental curve for the friction yarn composite



Rys. 9. Krzywa teoretyczna dla kompozytu z przędzy skręcanej rozdzielona na maksima dyfrakcyjne

Fig. 9. The theoretical curve for the twisted yarn composite resolved into diffraction peaks

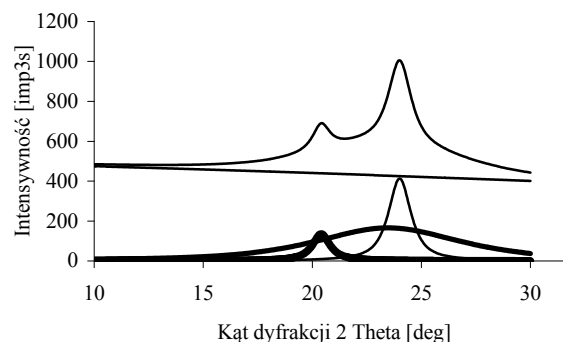


Rys. 10. Dopasowanie krzywej dyfrakcyjnej teoretycznej do doświadczalnej dla kompozytu z przędzy skręcanej

Fig. 10. The fitting of a theoretical diffraction curve for an experimental curve for the twisted yarn composite

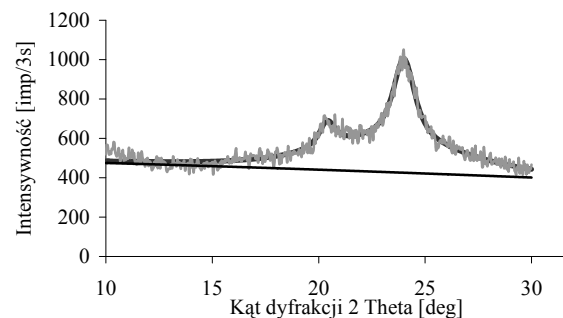
Poliamid 6 w każdym badanym kompozycie posiada odmianę krystaliczną α , co pokazują dwa wyraźne piki

na dyfraktogramach, charakterystyczne dla tej formy [9, 10]. Jeden pik o wskaźnikach Millera (200) dla kąta $2\theta = 20,2^\circ$ jest ostry i dużo większy od drugiego o wskaźnikach (020+220) dla kąta $2\theta = 23,8^\circ$.



Rys. 11. Krzywa teoretyczna dla kompozytu z przędzy teksturowanej rozdzielona na maksima dyfrakcyjne

Fig. 11. The theoretical curve for the textured yarn composite resolved into diffraction peaks



Rys. 12. Dopasowanie krzywej dyfrakcyjnej teoretycznej do doświadczalnej dla kompozytu z przędzy teksturowanej

Fig. 12. The fitting of a theoretical diffraction curve for an experimental curve for the textured yarn composite

TABELA 2. Stopień krystaliczności PA6 w kompozytach z przędz hybrydowych

TABLE 2. The degree of crystallinity of PA6 in the composites from hybrid yarns

Kompozyt	Stopień krystaliczności, %
z przędzy frykcyjnej	36
z przędzy skręcanej	49
z przędzy teksturowanej	39
film z multifilamentu PA6	55

Wartość stopnia krystaliczności poliamidu w kompozycie włókno szklane/PA6 jest niższa niż dla poliamidu w postaci filmu otrzymanego z multifilamentu PA6 (tab. 2).

Spośród badanych kompozytów najwyższą wartość stopnia krystaliczności wykazuje osnowa kompozytu z przędzy skręcanej - 49%, najniższą osnowa kompozytu z przędzy frykcyjnej - 36%.

W przędzy skręcanej włókna składowe są w niewielkim stopniu wymieszane, jednak struktura przędzy jest luźna, czego efektem jest dość równomierne i równoległe ułożenie włókien w kompozycie. Zastosowanie przędzy frykcyjnej o zwartej strukturze, w której włókna poliamidowe tworzą otoczkę rdzenia z multifilamentu szklanego, daje w efekcie niski stopień krystaliczności osnowy kompozytu. Nieco wyższą wartość stopnia krystaliczności osnowy osiąga się, stosując przędę teksturowaną (39%) o dobrym wymieszaniu włókien.

WNIOSKI

Pomiary rentgenowskie wykazały, że w badanych próbkach kompozytów włókno szklane/PA6 osnowa poliamidowa posiada, obok fazy amorficznej, formę krystaliczną α . Wskazują to dwa piki na dyfraktogramach, charakterystyczne dla tej formy.

Obecność amorficznych włókien szklanych stanowiących składnik wzmacniający badanych kompozytów powoduje obniżenie udziału fazy krystalicznej PA6 w kompozycie. Stopnie krystaliczności PA6 wyznaczone dla kompozytów otrzymanych z przędz hybrydowych o różnej strukturze są zatem niższe niż poliamidu w postaci filmu wytworzonego w takich samych warunkach z multifilamentu PA6.

Najwyższą wartość stopnia krystaliczności PA6 wykazuje kompozyt z przędzy skręcanej - 49%. Skręcenie z sobą multifilamentów składowych małą liczbą skrętów powoduje powstanie przędzy o mało zwartej strukturze. W kompozycie włókna szklane są dość równomiernie rozmieszczone.

Najniższą wartość stopnia krystaliczności PA6 wyznaczono dla kompozytu z przędzy frykcyjnej. Niedokładne wymieszanie włókien szklanych z osnową w kompozycie, istnienie skupisk włókien słabo zwilżonych bądź w

ogóle przez polimer, to efekt zwartej struktury przędzy i braku wymieszania włókien w przędzy.

LITERATURA

- [1] Lauke B., Bunzel U., Schneider K., Effect of hybrid yarn structure on the delamination behaviour of thermoplastic composites, *Composites: Part A* 1998, 29A, 1397-1409.
- [2] Chen J.H., Schulz E., Bohse J., Hinrichsen G., Effect of fibre content on the interlaminar fracture toughness of unidirectional glass-fibre/polyamide composite, *Composites: Part A* 1999, 30, 747-755.
- [3] Demboski G., Bogoeva-Gaceva G., Properties of weft knitted composites affected by preform stretching, *Applied Composite Materials* 2001, 8, 371-384.
- [4] Krucińska I., Klata E., Ankudowicz W., Dopierała H., Influence of the structure of hybrid yarns on the mechanical properties of thermoplastic composites, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 2001, 9, 2, 38-41.
- [5] Albrecht W., Poliamidy, WNT, Warszawa 1964.
- [6] Vu-Khanh T., Frikha S., Influence of processing on morphology, interface, and delamination in PEEK/carbon composites, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 1999, 12, 84-95.
- [7] Hindeleh A.M., Johnson D.J., *Polymer* 1974, 15, 697.
- [8] Rabiej S., *Eur. Polym.* 1991, 27, 947.
- [9] Penel-Pierron L., Depecker C., Séguéla R., Lefebvre J.-M., Structural and mechanical behavior of nylon 6 films - part I: Identification and stability of the crystalline phases, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2001, 39, 484-495.
- [10] Vasanthan N., Salem D.R., FTIR spectroscopic characterization of structural changes in polyamide-6 fibres during annealing and drawing, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2001, 39, 536-547.

Recenzent
Roman Kozłowski