

Renata Sobczak<sup>1</sup>, Zygmunt Nitkiewicz<sup>2</sup>

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

Józef Koszkuł<sup>3</sup>

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

## STRUKTURA NADCZĄSTECZKOWA I WŁASNOŚCI TERMICZNE KOMPOZYTÓW NA OSNOWIE POLIPROPYLENU WZMACNIANYCH WŁÓKNEM SZKLANYM

Przeanalizowano wpływ zawartości włókna szklanego na stopień krystaliczności i własności termiczne kompozytów na osnowie polipropylenu. Badaniom poddano polipropyleń oraz kompozyty o zawartości 30 i 50% włókna szklanego. Przeprowadzono badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz badania mikroskopowe z wykorzystaniem przystawki temperaturowej. Badania DSC przeprowadzono na urządzeniu DSC 200 PC Phox firmy Netzsch. Próbki (ok. 10 mg) ogrzano do temperatury 200°C, wytrzymało je w tej temperaturze przez 4 min w celu wyeliminowania termicznej historii materiału. Następnie próbki schłodzono do temperatury krystalizacji  $T_c$  osnowy. Badania prowadzono w atmosferze azotu z szybkością skanowania 10°C · min<sup>-1</sup>. Po krystalizacji próbki były ogrzewane do temperatury topnienia osnowy kompozytów. Temperaturę topnienia  $T_m$  i krystaliczność kompozytów wyznaczono dla maksymalnej powierzchni endotermicznego piku. Termogramy DSC przedstawiono na rysunkach 1 i 2. Parametry termiczne, takie jak: temperatura topnienia  $T_m$ , temperatura krystalizacji  $T_c$ , entalpia topnienia  $\Delta H$  oraz stopień krystaliczności badanych próbek zestawiono w tabeli 1. Badania morfologii osnowy polimerowej przeprowadzono za pomocą zestawu do mikroskopowej obserwacji przemian fazowych (Mettler Toledo FP82HT) z wykorzystaniem optycznego mikroskopu polaryzacyjnego. Wzrost sferolitów polipropylenu zarejestrowano na mikrofotografiach. Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono morfologię polipropylenu oraz kompozytów na osnowie polipropylenu z włóknem szklanym. Stopień krystaliczności kompozytów obniża się wraz ze wzrostem zawartości włókien szklanych w badanych kompozytach, co wskazuje, że włókna szklane nie działają jako czynnik zarodkowy proces krystalizacji polipropylenu. W kompozytach sferolity polipropylenu nie są dobrze określone, a ich rozmiary są mniejsze niż w czystym polipropylenie. Powodem tego są włókna szklane, które ograniczają rozwój sferulitycznej struktury.

**Słowa kluczowe:** kompozyty na osnowie polipropylenu wzmocnione włóknem szklanym, stopień krystaliczności, temperatura topnienia, temperatura krystalizacji

## SUPERMOLECULAR STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE COMPOSITES REINFORCED GLASS FIBRE

The effect of glass fibre content on degree of crystallinity and thermal properties of polypropylene composites has been examined. The polypropylene and its composites filled with 30 and 50% of the glass fibre have been tested. The study has been carried out by means of the differential scanning calorimetry (DSC) and the thermal microscopy. The thermal analysis measurements were performed using a DSC 200 PC Phox by Netzsch. The samples of about 10 mg were heated to 200°C at then held for 4 min in order to eliminate any thermal history in the material. Then the samples were cooled to the crystallization temperature  $T_c$ . The experiments were carried out in nitrogen atmosphere and the scans were obtained at 10°C · min<sup>-1</sup>. After crystallization, the samples were heated to the melting point of the matrix composites. The melting temperatures  $T_m$  and the degree of crystallinity of the composites were obtained from the maximum and the area of the endothermic peaks. The DSC thermograms are shown in Figures 1-2. Thermal parameters such as: melting temperature  $T_m$ , crystallization temperature  $T_c$ , heat of fusion  $\Delta H$  and the degree of crystallinity of the studied samples are reported in Table 1. The morphology of the polymer matrix was studied by using an optical polarizing microscopy with Mettler Toledo FP82HT automatic stage thermal control. The PP spherulitic growth was observed by taking photomicrographs. Figures 3 and 4 show the morphology of polypropylene and polypropylene with the glass fibre composites. The degree of crystallinity of the composites decrease as fibre content increases which is indicating that the glass fibres doesn't as act as nucleant agents. In the composites, 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.

**Key words:** polypropylene composites reinforced glass fibre, degree of crystallinity, melting temperature, crystallization temperature

<sup>1</sup> mgr inż., <sup>2,3</sup> prof. dr hab. inż.

## WSTĘP

Ostateczne właściwości kompozytów na osnowach tworzyw termoplastycznych wzmocnianych włóknem szklanym w dużej mierze są zależne od krystalicznej morfologii polimerowej osnowy [1]. Formowanie struktury izotaktycznego polipropylenu jest procesem bardziej złożonym niż innych standardowych polimerów. Wynika to z możliwości współistnienia różnych form polimorficznych ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) oraz występowania mezofazy nawet przy bardzo dużym przechłodzeniu stopu. Wyjątkową cechą struktury iPP jest występowanie w sferolitach oprócz lamel krystalicznych, wzrastających wzdłuż promieni sferolitów, także lamel w kierunku prostopadłym. Powoduje to, że ocena struktury iPP oraz analiza procesów krystalizacji i topnienia są wciąż przedmiotem intensywnych badań [2].

Jednym z istotnych parametrów charakteryzujących strukturę polimerów jest stopień krystaliczności. Określa on udział masowy lub objętościowy fazy krystalicznej w próbce. Stopień krystaliczności można wyznaczyć wieloma metodami, wśród których dominują: techniki rentgenowskie (XRD i SAXS), spektroskopowe (NMR, FTIR, Raman) oraz różnicowej analizy termicznej DSC. Każda z wymienionych metod wykorzystuje inne cechy fizyczne analizowanego układu, co prowadzi do znaczących różnic w ocenie stopnia krystaliczności [3].

W celu określenia struktury na poziomie nadcząsteczkowym oraz oceny parametrów termicznych, tj. temperatury topnienia, temperatury krystalizacji, stopnia krystaliczności badanych kompozytów, zastosowano różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) oraz temperaturowe badania mikroskopowe.

## MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań wykorzystano krajowe tworzywo termoplastyczne z grupy poliolefin 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 pokryte były preparacją silanową.

Badaniom poddano kompozyty na osnowie polipropylenu zawierające 30 i 50% włókna szklanego. 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 0,010°C/s.

Badania DSC przeprowadzono na urządzeniu DSC 200 PC Phox firmy NETZSCH. Próbki (ok. 10 mg) ogrzano do temp. 200°C, wytrzymało je w tej temperaturze przez 4 min w celu wyeliminowania termicznej

historii materiału. Następnie próbki schłodzono do temperatury krystalizacji  $T_c$  osnowy. Badania prowadzono w atmosferze azotu z szybkością skanowania 10°C · min<sup>-1</sup>. Udział fazy krystalicznej obliczono, wyko- rzystując następującą zależność:

$$S_k = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_k} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:  $S_k$  - stopień krystaliczności,  $\Delta H_p$  - entalpia topnienia tworzywa badanego,  $\Delta H_k$  - entalpia topnienia substancji całkowicie krystalicznej.

Do obliczeń przyjęto ciepło topnienia dla PP - 209 J/g. Po krystalizacji próbki były ogrzewane do temperatury topnienia PP przy szybkości skanowania 10°C · min<sup>-1</sup>. Temperaturę topnienia  $T_m$  i krystaliczność kompozytów wyznaczono dla maksymalnej powierzchni endotermicznego piku.

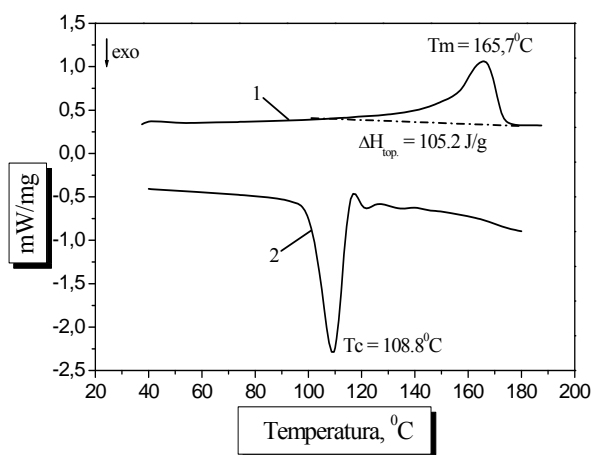
W celu uzupełnienia badań DSC przeprowadzono obserwacje procesów topnienia i procesów krystalizacji badanych próbek za pomocą zestawu do mikroskopowej obserwacji przemian fazowych, w skład którego wchodzi następujące elementy:

- sterowny cyfrowo stolik grzewczy firmy Mettler Toledo FP82HT, z możliwością rejestracji temperatury w celi i pełną (w czasie rzeczywistym) kontrolą nad zaprogramowanymi cyklami nagrzewania i chłodzenia badanych próbek,
- mikroskop polaryzacyjny Polam-113, ułatwiający detekcję obiektów krystalicznych podczas nagrzewania i chłodzenia,
- kamerę video firmy Panasonic - model KR-222 wraz z przetwornikiem analogowo-cyfrowym i mikrokomputerem, umożliwiającą rejestrację obrazu pochodzącego bezpośrednio z celi, jak i z mikroskopu polaryzacyjnego.

Próbki w postaci drobnych wiórków pobranych ze środka próbek wytrzymałościowych, ogrzewano w zakresie temperatur od pokojowej do 210°C, z prędkością 20°C/min. Obserwacja procesu topnienia pozwoliła na optyczne wyznaczenie temperatury topnienia preparatu (widoczne rozplynięcie się próbki i jej ruchliwość na szkiełku podstawkowym). Następnie przeprowadzono proces chłodzenia próbek w zakresie temperatur od 210°C do temperatury pokojowej z prędkością 10°C/min. Podczas chłodzenia obserwowano proces krystalizacji osnowy ze stopu, wyznaczając optycznie temperaturę krystalizacji. Badania w świetle spolaryzowanym umożliwiły zaobserwowanie tworzących się struktur krystalicznych, widocznych w postaci kolorowych obiektów na czarnym tle amorficznej jeszcze cieczy.

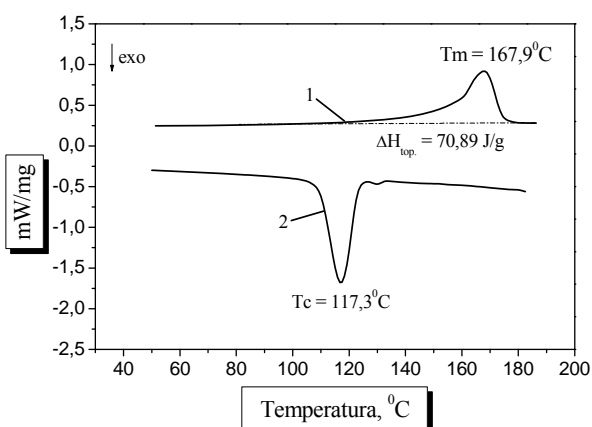
## WYNIKI BADAŃ

Przykładowe termogramy DSC dla polipropylenu i kompozytów na jego osnowie podczas chłodzenia i nagrzewania przedstawiono na rysunkach 1 i 2. Endotermiczny pik na krzywej topnienia, odpowiadający temperaturze topnienia polipropylenu, występuje przy temperaturze 165,7°C, a zmiana entalpii w procesie topnienia wynosi 105,2 J/g (rys. 1). W przypadku kompozytu PP+30% włókna szklanego po wygrzewaniu endotermiczny pik na krzywej topnienia zarejestrowano w temperaturze 167,9°C, a zmiana entalpii w procesie topnienia wynosi 70,89 J/g (rys. 2). Proces krystalizacji odzwierciedla pik egzotermiczny występujący przy temperaturze 108,8°C dla polipropylenu oraz 117,3°C w przypadku kompozytu PP+30% włókna szklanego po wygrzewaniu.



Rys. 1. Termogram DSC: polipropylen: 1 - krzywa topnienia, 2 - krzywa krystalizacji

Fig. 1. DSC thermogram: polypropylene: 1 - melting curve, 2 - crystallization curve



Rys. 2. Termogram DSC: kompozyt PP+30% włókna szklanego po wygrzewaniu: 1 - krzywa topnienia, 2 - krzywa krystalizacji

Fig. 2. DSC thermogram: composite PP+30% glass fibre after soaking: 1 - melting curve, 2 - crystallization curve

Zarówno temperatury topnienia, jak i temperatury krystalizacji badanych kompozytów przesunięte są do

wyższych wartości w porównaniu z materiałem osnowy. W wielu pracach [3 -5] badający kompozyty polipropylenu z włóknem szklanym stwierdzili działanie włókien jako czynnika zarodkującego proces krystalizacji PP, prowadząc tym samym do wzrostu ich stopnia krystaliczności. W naszym przypadku stopień krystaliczności wyznaczony metodą DSC obniża się wraz ze wzrostem zawartości włókien szklanych w kompozytach. Podobną tendencję zauważono w poprzednich badaniach [6]. Obróbka cieplna polegająca na wygrzewaniu próbek przyczynia się do wzrostu stopnia krystaliczności w porównaniu z próbkami niewygrzewanymi.

TABELA 1. Termiczne właściwości badanych materiałów wyznaczone metodą DSC

TABLE 1. Thermal properties of the studied materials utilizing DSC

Rodzaj materiału	Temperatura topnienia $T_m$ , °C	Temperatura krystalizacji $T_c$ , °C	Entalpia topnienia $\Delta H$ , J/g	Stopień krystaliczności %
PP	165,7	108,8	105,2	50,3
PP ob.	165,1	108,7	140,4	67,2
PP+30%WS	166,9	118,1	64,57	30,9
PP+30%WS ob.	167,9	117,3	70,89	33,9
PP+50%WS	167,7	116,8	46,60	22,3
PP+50%WS ob.	166,7	117,3	51,18	24,5

W celu uzupełnienia badań DSC przeprowadzono badania temperaturowe z wykorzystaniem mikroskopu polaryzacyjnego. Obserwacje procesów topnienia oraz procesów krystalizacji próbek polipropylenu i kompozytów na osnowie polipropylenu wzmocnianych włóknem szklanym prowadzone były za pomocą zestawu do mikroskopowej obserwacji przemian fazowych. Dzięki temu uzyskano obszerną dokumentację mikrofotografii z przebiegu tych procesów.

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono mikrofotografie zarejestrowane podczas procesu krystalizacji polipropylenu po wygrzewaniu (rys. 3) oraz kompozytu na osnowie polipropylenu zawierającego 50% włókna szklanego (rys. 4).

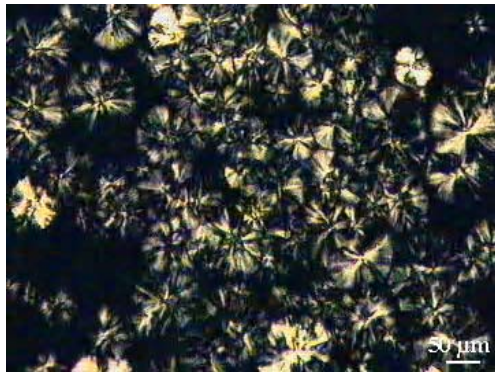
Badania mikroskopowe z zastosowaniem przystawki temperaturowej umożliwiły optyczne wyznaczenie temperatury topnienia oraz temperatury krystalizacji polipropylenu stanowiącego osnowę badanych kompozytów. Wyniki tego etapu badań zestawiono w tabeli 2. Wszystkie badane próbki, zarówno polipropylen, jak i kompozyty na jego osnowie, depolaryzowały światło, a więc wykazywały cechy obiektów krystalicznych. Proces krystalizacji obserwowano z wykorzystaniem światła spolaryzowanego, dzięki czemu tworzące się struktury krystaliczne były widoczne w postaci kolorowych obiektów na czarnym tle amorficznej cieczy. Proces krystalizacji polipropylenu rozpoczął się w tempera-

turze 122°C i przebiegał bardzo szybko do temperatury 110°C. Krystalizacja polipropylenu po wygrzewaniu przebiegała w nieco wyższych temperaturach, początek krystalizacji nastąpił w temperaturze 125°C, natomiast jej zakończenie zarejestrowano w temperaturze 115°C (rys. 3e).

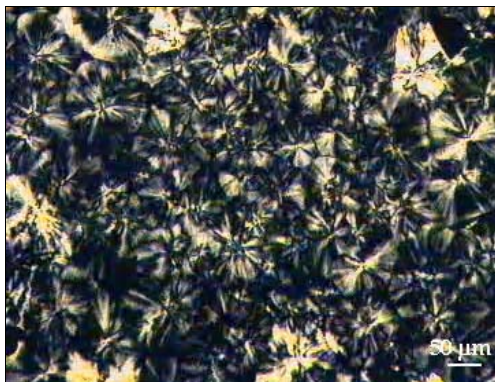
a) temperatura 125°C



c) temperatura 118°C



e) temperatura 115°C



PP ob.	167	125÷115	115
PP+30%WS	164	123÷119	119
PP+30%WS ob.	164	125÷118	118
PP+50%WS	165	128÷120	120
PP+50%WS ob.	164	128÷115	115

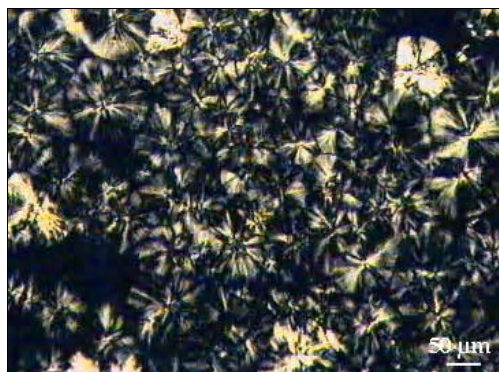
TABELA 2. Wartości temperatury topnienia oraz zakresu temperatury krystalizacji badanych kompozytów  
TABLE 2. The values melting temperature and range of crystallization temperature of the studied composites

Rodzaj tworzywa	Temperatura topnienia $T_m$ , °C	Zakres temperatury krystalizacji, °C	Temperatura krystalizacji $T_c$ , °C
PP	168	122÷110	110

b) temperatura 122°C

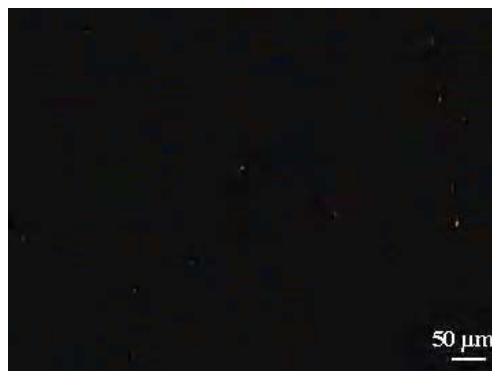


d) temperatura 117°C



PP+50% włókna szklanego po wygrzewaniu w zakresie temperatur 128÷115°C.

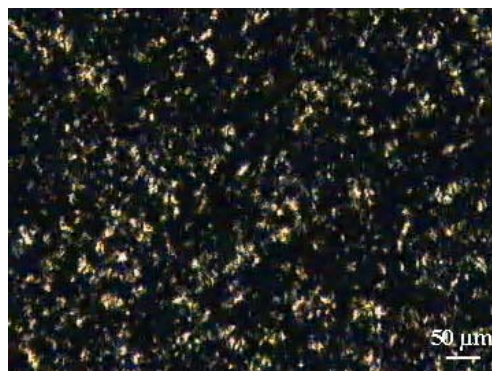
a) temperatura 128°C



c) temperatura 126°C



e) temperatura 122°C



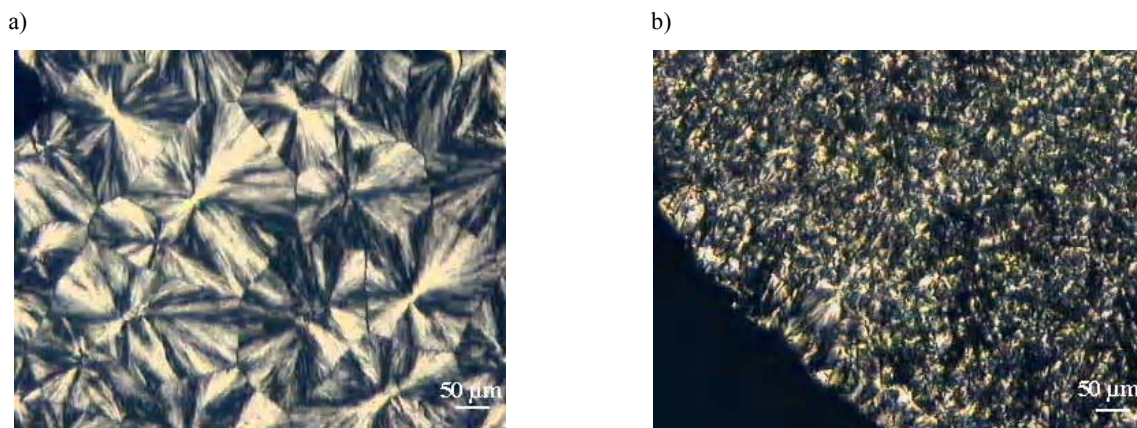
Rys. 3. Mikrofotografie polipropylenu po wygrzewaniu (proces krystalizacji)

Fig. 3. Microphotographs of polypropylene after soaking (crystallization process)

Mikrofotografie zarejestrowane podczas krystalizacji kompozytów na osnowie polipropylenu zawierających 50% włókna szklanego (rys. 4) obrazują pojawianie się pierwszych centrów krystalizacji i stopniowy przyrost krystalitów oraz pojawianie się kolejnych. Duża zawartość włókien szklanych ze względu na swe właściwości optyczne powoduje rozmycie obrazu i jego zniekształcenie. Uniemożliwia to dokładniejsze przyjrzenie się powstającym strukturalnym krystalicznym, można jedynie z zarejestrowanego przebiegu procesu krystalizacji wnioskować o ilości powstających krystalitów. Proces krystalizacji kompozytu PP+50% włókna szklanego przebiegał w zakresie temperatur 128÷120°C, natomiast kompozytu

Po ochłodzeniu próbek do temperatury otoczenia prowadzono obserwacje innych obszarów wykrystalizowanej próbki w świetle spolaryzowanym (rys. 5). Mikrofotografie obrazują powstałe struktury krystaliczne - sferolity, umożliwiając w niektórych przypadkach pomiar ich wielkości, a także w przypadku kompozytów optyczne określenie grubości włókien szklanych. Wielkości sferolitów polipropylenu po wygrzewaniu wahają się od 30 do 250 μm (rys. 5a).

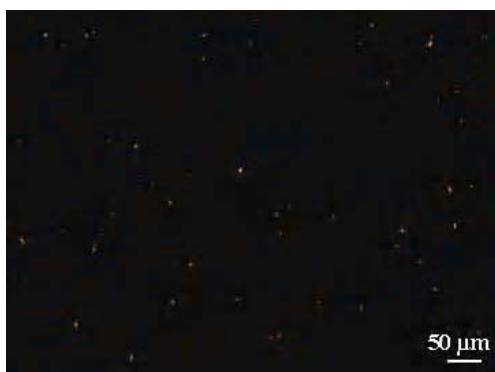
W przypadku kompozytów zawierających włókna szklane ilość fazy wzmacniającej utrudnia wyszczególnienie pojedynczych sferolitów powstających w czasie krystalizacji. O ich obecności świadczy jedynie depolaryzacja światła badanego preparatu. Na rysunku 5b,



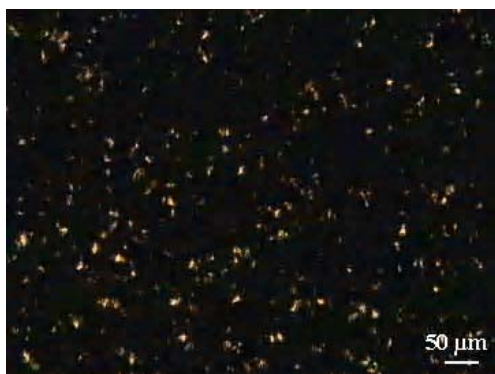
Rys. 5. Mikrofotografie: a) polipropylen po wygrzewaniu, b) PP+30% włókna szklanego po wygrzewaniu

Fig. 5. Microphotographs: a) polypropylene after soaking, b) PP+30% glass fibre after soaking

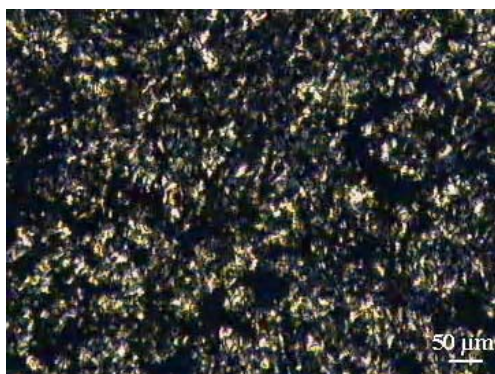
b) temperatura 127°C



d) temperatura 124°C



f) temperatura 120°C



Rys. 4. Mikrofotografie kompozytu: PP+50% włókna szklanego (proces krystalizacji)

Rys. 4. Microphotographs of composite: PP+50% glass fibre (crystallization process)

przedstawiającym kompozyt PP+30% włókna szklanego po wygrzewaniu, ujęto strefę brzegową preparatu. Można wówczas zauważyć struktury krystaliczne w postaci sferolitów niezniekształconych optycznie przez zawarte w próbce włókno szklane. Może to świadczyć o tym, że w całej masie próbki występują takie struktury, ale nie można ich bezpośrednio obserwować z powodu dużej zawartości włókien. Włókna widoczne w próbce są wielkości  $15 \div 20 \mu\text{m}$ . Krystality powstają w dużej ilości w całej objętości próbki, ale nie mają one dużych rozmiarów. Znaczący wpływ na to mają włókna szklane, których zawartość w masie próbki ogranicza rozrost sferolitów. Najwyraźniej widoczne sferolity mają odpowiednio  $18,5$  i  $20 \mu\text{m}$ .

#### WNIOSKI

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

- Stopień krystaliczności wyznaczony metodą DSC obniża się wraz ze wzrostem zawartości włókien szklanych w badanych kompozytach. Najniższe wartości uzyskano dla kompozytów na osnowie polipropylenu zawierających 50% włókna szklanego. Obróbka cieplna próbek, polegająca na wygrzewaniu, powoduje zwiększenie stopnia krystaliczności w porównaniu do próbek niewygrzewanych.
- Włókna szklane ograniczają rozrost sferolitów. W przypadku materiału osnowy wielkość sferolitów mierzona metodą optyczną wahała się w granicach od  $30$  do  $250 \mu\text{m}$ , natomiast w przypadku kompozytów najbardziej widoczne sferolity osiągnęły rozmiar ok.  $20 \mu\text{m}$ .

#### LITERATURA

- [1] Groenick G., Berghmans H., Overbergh N., Smets G., J. Polymer. Sci. Polym. Phys. Edn. 1974, 12, 303.
- [2] Janicki J., Nanostruktura i właściwości termiczne wybranych materiałów polimerowych, Wydawnictwo ATH, Bielsko-Biała 2002.

- [3] Koszkuł J., Materiały polimerowe, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1998.
- [4] Ahmad Fuad M.Y., Mustafah J., Mansor M.S., Mohd Ishak Z.A., Mohd Omar A.K., Polym. Intern. 1995, 38, 33.
- [5] Arroyo M., Avalos F., Polym. Compos. 1991, 12, 1.
- [6] Arroyo M., Lopez-Manchado M.A., Avalos F., Polymer 1997, 38, 22.
- [7] Nitkiewicz Z., Koszkuł J., Sobczak R., Mikro- i rentgenostrukturalne badania polipropylenu i jego kompozytów z włóknem szklanym, Kompozyty 2001, 1, 2, 127-129.

Recenzent  
Dariusz Kwiatkowski