https://doi.org/10.62753/ctp.2001.01.2.2

Zygmunt Nitkiewicz[1], **Renata Sobczak**[2]
Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa
Józef Koszkul[3]
Politechnika Częstochowska, Katedra Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Zarządzania Produkcją, al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa

MIKRO- I RENTGENOSTRUKTURALNE BADANIA POLIPROPYLENU I JEGO KOMPOZYTÓW Z WŁÓKNEM SZKLANYM

Przedstawiono wyniki badań mikro- i rentgenostrukturalnych polipropylenu oraz kompozytów polipropylenu z włóknem szklanym. Badano kompozyty zawierające 30 i 50% wag. włókna szklanego. Obserwacje mikrostruktury prowadzone na mikroskopie skaningowym wykazały występowanie sferolitycznej struktury krystalicznej zarówno w polipropylenie, jak i kompozytach. Badania rentgenograficzne wykazały, że dodatek włókna szklanego powoduje zwiększenie udziału fazy amorficznej w kompozytach, a tym samym przyczynia się do obniżenia wartości stopnia krystaliczności.

MICROSTRUCTURE AND X-RAY DIFFRACTION OF POLYPROPYLENE AND POLYPROPYLENE WITH GLASS FIBRE

The results of microstructure observation and X-ray diffraction of polypropylene and polypropylene with glass fibre composites have been presented. Composites containing 30 and 50% glass fibre were tested. Phase structure of polypropylene and its composites was observed by using scanning electron microscope. The results of microscope observations are shown in Fig. 1. Spherulit structure occurs in polypropylene as well as in its composites. The degree crystallinity investigations were made by the X-ray diffraction. The measurements were performed on a diffractometer (Seifert 3003 T-T) in reflection mode with an angular range from 6^o to 38^o in 2θ. The step width was 0.1^o and the measuring time per step was 8 s. The resulting X-ray diagram are presented in Fig. 2. X-ray diffraction patterns show that a small addition of glass fibre results in increasing of the amount of amorphous phase; thus in turn makes degree of crystallinity descreased. The degree of crystallinity calculations done for polypropylene and its composites are presented in Fig. 3.

WSTĘP

Rozwój technologiczny i osiągnięcia naukowe wymuszają opracowywanie nowych materiałów, które byłyby funkcjonalne, a w przyszłości mogłyby zastępować materiały tradycyjne. Tworzywa sztuczne posiadają specyficzne właściwości, które można ciągle modyfikować. Przez to właśnie uzyskują one szeroki wachlarz zastosowań i odgrywają coraz większą rolę. O jakości materiału polimerowego decyduje budowa wewnętrzna, która w przypadku polimerów ma charakter krystaliczny i amorficzny. Najlepszymi właściwościami charakteryzują się te polimery, w których występuje przestrzenna struktura krystaliczna. W ostatnich latach obserwuje się większe zainteresowanie kompozytami tworzyw termoplastycznych. Wiąże się to głównie z ochroną środowiska, gdyż zużyte wyroby z tworzyw termoplastycznych po oczyszczeniu i regeneracji można ponownie przetwarzać [1-3].

Celem prowadzonych badań jest analiza struktury wewnętrznej oraz określenie stopnia krystaliczności polipropylenu i jego kompozytów z włóknem szklanym.

BADANIA WŁASNE

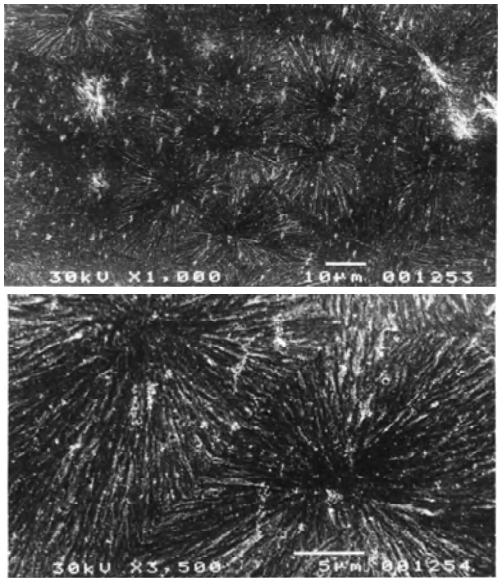
Do badań użyto krajowego tworzywa termoplastycznego z grupy poliolefin o nazwie handlowej Malen P J-400 oraz kompozytów tego tworzywa z włóknem szklanym o zawartości napełniacza 30 i 50% wag. Włókna szklane pokryte były preparacją silanową. Materiał do badań uzyskano z próbek do rozciągania.

Do obserwacji struktury polipropylenu i jego kompozytów z włóknem szklanym zastosowano dwie metody badawcze:
- obserwację z użyciem mikroskopu skaningowego,
- rentgenowską analizę dyfrakcyjną.

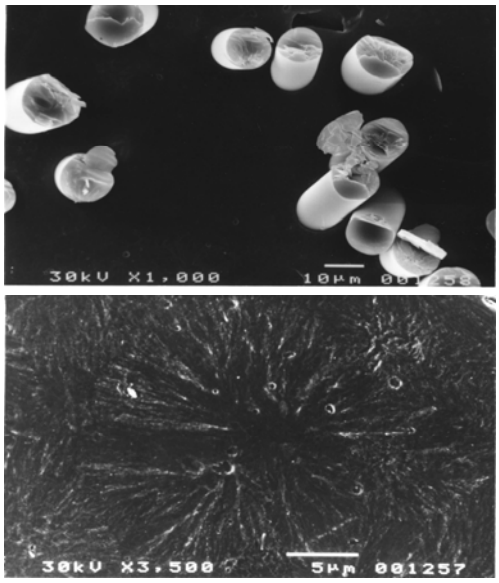
Obserwacje mikrostruktury prowadzono na mikroskopie skaningowym Joel typ JSM-5400. Wypolerowane próbki do badań w kształcie stożka ściętego o kącie wierzchołkowym 60° i powierzchni ścięcia wierzchołka 1 mm^2 trawiono przez 4÷4,5 godziny, w temperaturze pokojowej. Odczynnik do trawienia stanowił roztwór nadmanganianu potasu o stężeniu wagowym 0,7% w mieszaninie skoncentrowanego kwasu siarkowego z kwasem ortofosforowym w stosunku objętościowym 2:1.

[1] dr hab. inż., prof. PCz., [2] mgr inż., [3] dr hab. inż., prof. PCz.

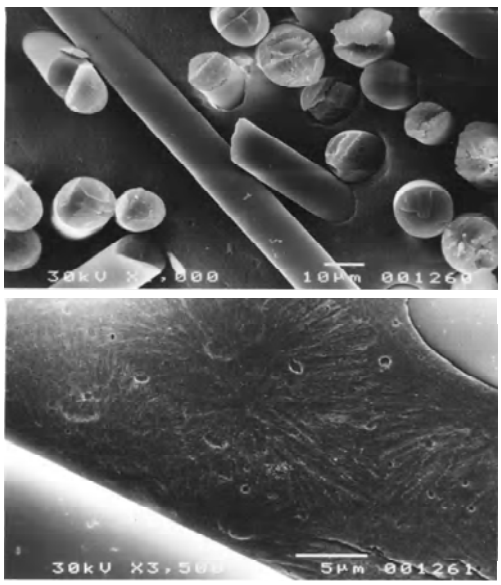
a)



b)



c)



Rys. 1. Mikrostruktury: a) polipropylen, b) polipropylen + 30% włókna szklanego, c) polipropylen + 50% włókna szklanego

Fig. 1. Microstructure of: a) polypropylene, b) polypropylene + 30% glass fibre, c) polypropylene + 50% glass fibre

Po trawieniu próbki płukano i suszono, a następnie w celu uzyskania warstwy przewodzącej napylono złotem w ilości 0,1 g na próbkę. Mikrostruktury badanych próbek pokazano na rysunku 1.

Stopień krystaliczności określono, wykorzystując metodę rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej. Badania rentgenograficzne przeprowadzono za pomocą dyfraktometru SEIFERT typu XRD 3003 T-T. Zastosowano filtrowane promieniowanie lampy o anodzie miedzianej, długość promieniowania $\lambda_{CuK\alpha}$ = 0,15418 nm. Parametry pracy lampy były następujące: U = 40 kV, I = 30 mA. Badania prowadzono w zakresie kątów 2θ od 6 do 38°, długość kroku pomiarowego wynosiła 0,1°, czas zliczeń impulsów 8 s. Wyniki pomiarów w postaci zbioru intensywności dla kolejnych punktów pomiarowych były rejestrowane przez komputer. Na ich podstawie określono matematyczny model opisujący przebieg mierzonej intensywności w zależności od kąta 2θ, wykorzystując funkcję Pearson VII [4]. Funkcja ta umożliwia otrzymanie matematycznego opisu pojedynczego refleksu nawet w przypadku, gdy kilka refleksów nakłada się częściowo na siebie. Uzyskane w ten sposób matematyczne modele przebiegów dyfraktogramów posłużyły do obliczenia stopnia krystaliczności polipropylenu i jego kompozytów. W badanym zakresie kąta 2θ występują najsilniejsze refleksy dyfrakcyjne. Opierając się na danych literaturowych można sądzić, że refleksy te pochodzą od co najmniej dwóch faz krystalicznych: α (jednoskośna) i β (heksagonalna) [5, 6]. Dyfraktogramy rentgenowskie badanych tworzyw wraz z rozdzielonymi wąskokątowymi refleksami, pochodzącymi od faz krystalicznych, i szerokokątowym refleksem fazy amorficznej przedstawiono na rysunku 2. Pola powierzchni pod poszczególnymi refleksami stanowią podstawę do obliczania stopnia krystaliczności lub udziału poszczególnej fazy w struk-turze tworzywa. Do obliczenia stopnia krystaliczności S_k zastosowano wzór podany przez Wunderlicha [7, 8]

$$S_k = \frac{I_k}{I_k + k \cdot I_a} \cdot 100\ \% \qquad (1)$$

gdzie:

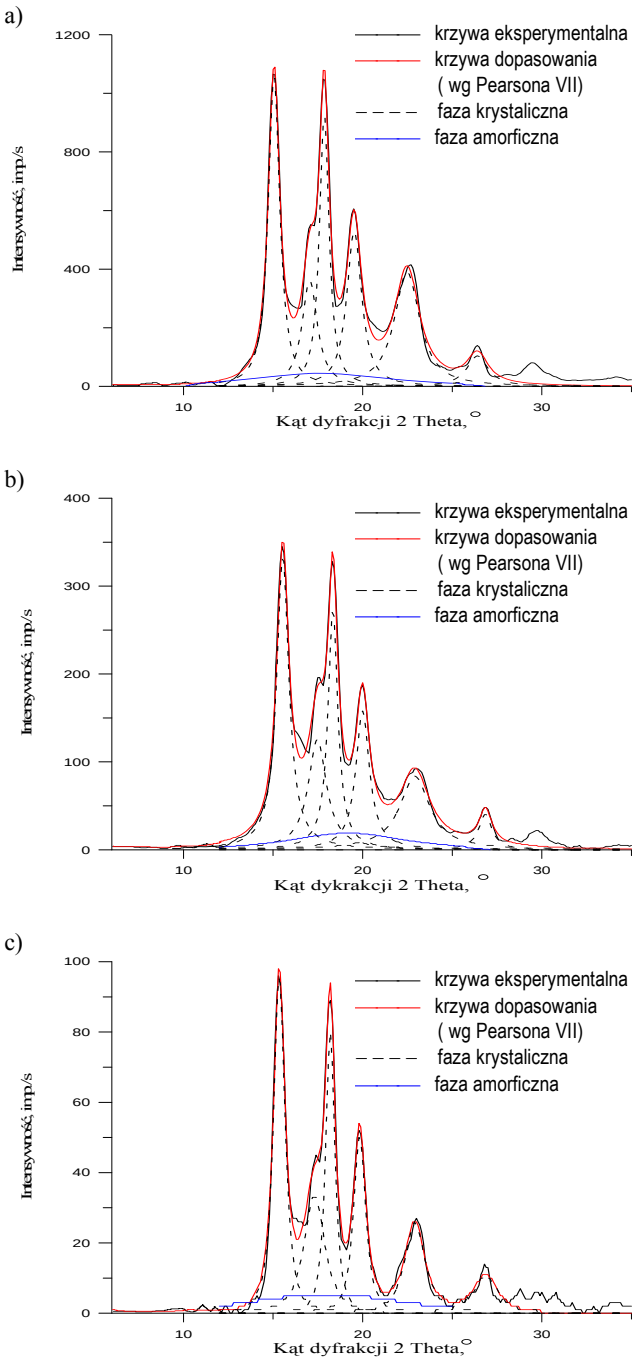
I_k - pole pod refleksem odnoszącym się do fazy krystalicznej,

I_a - pole pod refleksem odnoszącym się do fazy amorficznej,

k - współczynnik proporcjonalności uwzględniający zjawisko polaryzacji i efektu Lorenza (współczynnik Thompsona-Lorenza), poprawki temperaturowe oraz uwzględniający różnice gęstości rentgenowskiej fazy amorficznej.

Analizując wyniki obserwacji struktur przedstawionych na rysunku 1, można zauważyć występowanie sferolitów stanowiących duże zespoły krystalitów. Są one zróżnicowane zarówno kształtem, jak i wielkością. Obok sfe-

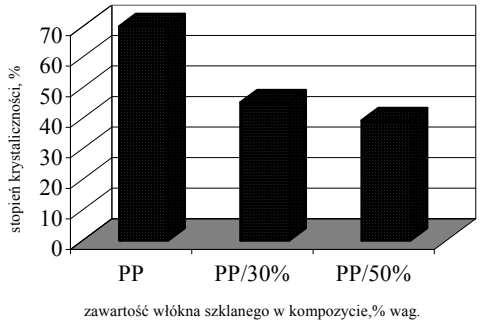
ro- litów dużych, ok. 20 μm, występują również mniejsze. Sferolity zbudowane są z lamel ułożonych promieniowo z jednego punktu lub odcinka prostej, tworząc kształt zbli- żony do kulistego. W strukturze kompozytów widoczne są włókna szklane, a także sferolityczna budowa osnowy.



Rys. 2. Dyfraktogramy rentgenowskie: a) polipropylen, b) PP+30% włókna szklanego, c) PP+50% włókna szklanego

Fig. 2. X-ray difraction patterns of: a) polypropylene, b) polypropylene + 30% glass fibre, c) polypropylene + 50% glass fibre

Osadzenie włókien w polimerowej osnowie wydaje się być prawidłowe. Na granicy włókno-osnowa nie zauważa się występowania wyraźnych wad (pęknięcia, pustki). Struktura krystaliczna powstaje w procesie krystalizacji pierwotnej, zachodzącej podczas zestalenia tworzywa w formie wtryskowej. Z dyfraktogramów rentgenowskich kompozytów polipropylenu przedstawionych na rysunku 2 wynika, że dodatek włókna szklanego powoduje obniżenie intensywności poszczególnych refleksów pochodzących od faz krystalicznych w porównaniu z polipropylenem. Włókno szklane przyczynia się do zwiększenia udziału fazy amorficznej w kom- pozycie, powodując w efekcie obniżenie stopnia krystaliczności. Obliczone wartości stopnia krystaliczności metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej dla polipro- pylenu i jego kompozytów przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Wartości stopnia krystaliczności polipropylenu i jego kompozytów z włóknem szklanym

Fig. 3. The degree of crystallinity of polypropylene and its composites with glass fibre

PODSUMOWANIE

Obrazy mikrostruktur kompozytów potwierdziły dobre połączenie włókna szklanego z osnową (brak pęknięć, pustek). Zarówno polipropylen, jak i jego kompozyty z włóknem szklanym wykazują sferolityczną budowę struktur krystalicznych. Dodatek włókna szklanego powoduje zwiększenie udziału fazy amorficznej, a tym samym przyczynia się do obniżenia wartości stopnia krystaliczności.

LITERATURA

[1] Szlezyngier W., Tworzywa sztuczne, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996.

[2] Koszkul J., Materiały polimerowe, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej. Częstochowa 1998.

[3] Kamal M.R., Huang T., Morphological observations in injection molding of thermoplastics, The Polymer Processing Society, North American Meeting, Toronto 1998.

[4] Heuvel H.M., Huisman R., Five-line model description of radial X-ray Diffractometr scans of Nylon 6 Yarns, J. Polymer Sci. 1981, 19.

[5] Turner-Jones A., Aizlewood J.M., Beckett D.R., Crystalline forms of izotactic polypropylene, Macromol. Chem. 1964, 75.

[6] Karger-Kocsis J., Polypropylene: structure blends and composities, Chapman & Hall, London 1994.

[7] Wunderlich B., Macromolecular physic, Vol. 1, Academic Press, New York 1973.

[8] Ruland W., X-Ray Determination of crystallinity and difuse disordac scattering, Acta Crystalog. 1961, 14.

Recenzent
Wacław Królikowski