

TOMASZ STERZYŃSKI<sup>1)</sup>, IRENA ŚLEDŹ<sup>2)</sup>

## Jednopolimerowe kompozyty polipropylenowe — wytwarzanie, struktura, właściwości

**Streszczenie** — Scharakteryzowano grupę jednopolimerowych kompozytów (MPC, tj. kompozytów, w których zarówno osnowę, jak i napełniacz włóknisty wykonuje się z takiego samego polimeru) na podstawie polietylenu lub polipropylenu. Przedmiotem badań były polipropylenowe MPC otrzymywane bądź metodą prasowania, bądź zatapiania unieruchomionego włókna *i*PP w stopionej osnowie — folii *i*PP. Metodą DSC scharakteryzowano przemiany fazowe włókien oraz określono wpływ ciśnienia prasowania (1 MPa i 10 MPa) w toku ich pierwotnego i wtórnego ogrzewania. Zbadano wpływ naprężenia i temperatury wygrzewania na skurcz włókien. Przedstawiono wyniki obserwacji mikroskopowych morfologii kompozytów krystalizowanych nieizotermicznie lub izotermicznie w temp. 145 °C w ciągu 2, 3 albo 6 h (rys. 9—12). Zinterpretowano wpływ warunków otrzymywania polipropylenowych MPC na grubość warstwy transkrystalicznej tworzącej się na granicy faz osnowa/włókno oraz na wartość modułu Younga ( $E_r$ ), przyjętej jako kryterium oceny właściwości mechanicznych badanych materiałów. Wytypowano najkorzystniejsze warunki wytwarzania MPC, w których uzyskuje się dwukrotny wzrost wartości  $E_r$  kompozytu w porównaniu z wartością  $E_r$  wyjściowej folii *i*PP.

**Słowa kluczowe:** kompozyt jednopolimerowy, polipropylen, skurcz względny, morfologia, warstwa transkrystaliczna, moduł sprężystości.

### POLYPROPYLENE MONOPOLYMER COMPOSITES — PREPARATION, STRUCTURES AND PROPERTIES

**Summary** — The group of polyethylene or polypropylene based monopolymer composites (MPC, *i.e.* the composites where both the matrix and the fiber are made of the same polymer) has been characterized. The subject of investigations was MPC produced either by compression molding or by pouring of immobilized *i*PP fiber with molten matrix — *i*PP film. Phase transitions of fibers were characterized using DSC method (Fig. 1 and 2). The influence of molding pressure (1 or 10 MPa) during first and second heating runs has been determined as well (Fig. 6 and 7). The effects of stress and annealing temperature on fibers' shrinkage were investigated (Fig. 3—5). The morphology of composites crystallized either non-isothermally (Fig. 8) or isothermally, at temp. 145 °C for 2, 3 or 6 h (Fig. 9—12) has been observed using a microscope. The effects of the processing conditions of polypropylene MPC on the thickness of transcrystalline layer formed at the matrix/fiber interface, and on the value of Young's modulus ( $E_r$ ), taken as a criterion of evaluation of mechanical properties of the investigated materials (Fig. 13), were interpreted. The best conditions of MPC preparation, allowing reaching 100 % increase in  $E_r$  value of the composite in comparison with  $E_r$  of initial *i*PP film, were proposed.

**Key words:** monopolymer composite, polypropylene, relative shrinkage, morphology, transcrystalline layer, Young's modulus.

Polimerowe materiały kompozytowe zalicza się do najpopularniejszej obecnie grupy tworzyw konstrukcyjnych o stale rozszerzających się obszarach zastosowań. Takimi materiałami zainteresowani są zarówno badacze, jak i użytkownicy, o czym świadczy znaczna liczba artykułów publikowanych w czasopismach naukowych. Szczególnie dynamicznie rozwija się dziedzina nanokompozytów [1—8], jednak jednocześnie prowadzi się

intensywne badania dotyczące kompozytów polimerowych z napełniaczami klasycznymi, tzn. włóknistymi i proszkowymi [9—15].

Powszechnie wiadomo, że fizyczna modyfikacja struktury i/lub morfologii polimeru stanowiącego osnowę kompozytów polimerowych prowadzi do zmiany ich właściwości, kształtowanych w celu uzyskania oczekiwanego efektu, np. wzrostu modułu sprężystości, wytrzymałości doraźnej bądź udatności.

W procesie wytwarzania kompozytów polimerowych najczęściej stosowanymi dodatkami są włókna wzmacniające, w szczególności włókna szklane oraz węglowe. W wyniku ich użycia uzyskuje się co prawda

<sup>1)</sup> Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-695 Poznań, e-mail: tomasz.sterzynski@put.poznan.pl

<sup>2)</sup> Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Polimerów.

odpowiednie właściwości mechaniczne, jednak następują jednocześnie pewne niekorzystne zmiany cech materiału, np. wzrost ciężaru właściwego. Poza tym gotowe wyroby z polimerów wzmacnianych włóknami szklanymi, po spełnieniu swej roli, z reguły nie mogą być ponownie wykorzystane.

Interesującą innowacją jest więc propozycja zastosowania jako wzmocnienia — włókien termoplastycznych wykonanych z tego samego materiału co osnowa; w wyniku tego uzyskuje się tzw. kompozyt jednopolimerowy (MPC — *Monopolymer composites*).

Pojęcie MPC obejmuje kompozyt zbudowany z włókna i osnowy, wykonanych z tego samego polimeru; obydwa składniki mogą się jednak różnić ciężarem cząsteczkowym, gęstością lub stopniem rozgałęzienia. Tego typu termoplastyczne kompozyty, zwłaszcza polietylenowe bądź polipropylenowe, są odpowiedzią na zapotrzebowanie na materiały wzmocnione o korzystnej charakterystyce mechanicznej w połączeniu z ich wielką zaletą, tzn. łatwością, z jaką poddają się pełnemu recyklingowi materiałowemu po zakończonym użytkowaniu.

#### JEDNOPOLIMEROWE KOMPOZYTY POLIETYLENOWE

Wzmacnianie PE włóknami szklanymi nie tylko zwiększyłoby gęstość kompozytu, ale również wymagałoby obróbki powierzchniowej włókien, gdyż obojętna chemicznie osnowa polietylenowa nie tworzy połączeń adhezyjnych na powierzchni szkła, a odpowiednia adhezja na granicy faz jest warunkiem koniecznym do osiągnięcia efektu wzmocnienia danego kompozytu.

Układ składający się z termoplastycznego włókna wykonanego z polimeru A w osnowie polimeru A opisali po raz pierwszy Capiati i Porter [16]. Celem ich badań było uzyskanie ultralekkiego kompozytu polietylenowego, w wyniku wykorzystania PE o wysokim stopniu orientacji i o dużym module sprężystości wzdłużnej (PE-HM — *high-modulus polyethylene*).

Stwierdzono [16], że wartość powstającego na granicy faz pomiędzy włóknem PE a osnową PE (wynikającego z sił kohezji) naprężenia spajającego wynosi ok. 17 MPa, co stwarza możliwość uzyskania doskonałych właściwości mechanicznych kompozytu. W tym celu prowadzi się badania nad wytworzeniem włókien polietylenowych o dużej wytrzymałości oraz następnym ich wykorzystaniem jako napełniaczy w kompozytach typu MPC.

Przykładem takiego włókna jest występujące na rynku włókno „Spectra B<sup>®</sup>” charakteryzujące się modulem sprężystości ok. 170 GPa i wytrzymałością na rozciąganie ok. 3,1 GPa. Uzyskuje się je z polietyleno o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym (PE-UHMW — *ultra-high-molecular-weight polyethylene*) w przedziale  $(1-5) \cdot 10^6$ . W literaturze na określenie tego typu polimeru stosuje się również wspomniane już określenie PE-UHM lub PE-HP (*high-performance polyethylene*) [17].

#### JEDNOPOLIMEROWE KOMPOZYTY POLIPROPYLENOWE

W porównaniu z polietylenem, polipropylen charakteryzuje się dogodniejszym zakresem temperatury użytkowania oraz większym modulem sprężystości i znaczną wytrzymałością mechaniczną. Cechy te powodują ciągłe poszerzanie obszaru zastosowań tego polimeru i stały wzrost jego produkcji.

Ze względu na wymienione zalety, polipropylenowe kompozyty jednopolimerowe są interesującym obiektem badań. W 2002 r. firma British Petroleum wprowadziła na rynek kompozyt włóknisty złożony wyłącznie z polipropylenu. Przyszłość polipropylenowych MPC zależy od rozwoju metod wytwarzania materiałów PP-UHMW o wysokim stopniu orientacji. Laboratoryjnie wytworzono włókna charakteryzujące się wytrzymałością na rozciąganie ok. 1,6 GPa oraz modulem sprężystości 40 GPa [18]. Wykorzystując takie włókna można uzyskać jednopolimerowe kompozyty polipropylenowe o module sprężystości dochodzącym do ok. 20 GPa. Warunkiem jest jednak co najmniej 50-proc. zawartość włókien w kompozycie oraz wytworzenie odpowiedniego połączenia składników na granicy faz.

#### PROCES WYTWARZANIA KOMPOZYTÓW JEDNOPOLIMEROWYCH

Charakterystyczną cechą włókien polimerowych jest znaczny skurcz termiczny wywołany nawrotem sprężystym (w wyniku dostarczania ciepła podczas ogrzewania) oraz związana z tym zmiana właściwości mechanicznych. Stwierdzono, że włókna poddane naprężeniu rozciągającemu odznaczają się znacznie mniejszym skurczem [19, 20] oraz wyższą temperaturą topnienia niż analogiczne włókna nienaprężone. Wyższa temperatura topnienia włókien naprężonych jest efektem uporządkowania makrocząstek, prowadzącego do lokalnego wzrostu gęstości kompozytu w ukierunkowanych obszarach lamelarnych [21]. W przypadku naprężonych włókien PP maksimum na termogramie topnienia DSC może być przesunięte nawet o ok. 20 °C w kierunku wyższej temperatury, w stosunku do odpowiedniej temperatury dla włókien nienaprężonych [22], natomiast w odniesieniu do PE różnica taka może wynosić ok. 15 °C [23]. Omawiane przesunięcie temperatury topnienia skłania do tego, aby podczas formowania kompozytów jednopolimerowych, w trakcie ogrzewania i spajania włókien ze stopionym materiałem osnowy, unieruchamiać włókna w celu utrzymania stanu ich pierwotnej orientacji makrocząsteczkowej.

W procesie wytwarzania kompozytu warstwowego naprężone włókna PE lub PP wprasowuje się pomiędzy folię [22], bądź też wcześniej impregnuje polimerem proszkowym [24, 25] a następnie prasuje.

Inna opatentowana metoda otrzymywania takich kompozytów polega na prasowaniu samych włókien

(*hot compacting*). W odpowiednio dobranych warunkach procesu następuje nadtopienie tylko zewnętrznych powierzchni włókien. W swoich publikacjach [26, 27] Ward i współpr. opisują metodę uzyskiwania kompozytów na drodze unieruchomienia włókien dzięki zastosowaniu podczas prasowania odpowiedniego ciśnienia w formie, co w określonej temperaturze umożliwia zahamowanie skurczu włókien. Powstały po schłodzeniu zestalony materiał składa się z fazy stopionych uprzednio włókien oraz ich fazy niestopionej. Taka technika prowadzenia procesu pozwala na zachowanie w materiale wysokiego stopnia jednoosiowej makrocząsteczkowej orientacji.

### ZJAWISKO TRANSKRYSTALIZACJI

Stopień wzmocnienia kompozytów polimerowych zależy m.in. od charakteru oddziaływań na granicy faz; z reguły są to wiązania chemiczne, jednak w przypadku polipropylenowych MPC mamy do czynienia z granicą między dwoma komponentami obojętnymi chemicznie względem siebie. Sądzi się więc, że uzyskana znaczna kohezja pomiędzy włóknem i osnową w tego typu kompozytach może być przyczyną tworzenia się warstwy transkryystalicznej. Warstwa taka, powstająca niekiedy podczas kierunkowej krystalizacji polimerów, jest zbudowana z rozrastających się obok siebie sferolitów. Zderzając się ze sobą nie osiągają one typowej kulistej postaci, a ich wzrost jest ograniczony do jednego kierunku, co daje efekt tzw. morfologii kolumnowej. Bliskie wzajemne ułożenie sferolitów jest spowodowane gęstym rozmieszczeniem termodynamicznie stabilnych zarodków krystalizacji.

Mechanizm transkrystalizacji nie jest w pełni poznany — coraz częściej wskazuje się na epitaksję jako zjawisko, które może być przyczyną powstania omawianej warstwy [28, 29]. Dlatego też, w odniesieniu do poszczególnych badanych układów kompozytowych, należy doświadczalnie sprawdzić czy w zastosowanych warunkach prowadzenia procesu warstwa transkryystaliczna może powstać.

Jej oddziaływanie na jakość połączenia międzyfazowego również dotychczas nie jest jednoznacznie określone. Opublikowane dotychczas wyniki badań świadczą o zarówno korzystnym, jak i niekorzystnym wpływie bądź o braku wpływu tworzącej się morfologii transkryystalicznej na niektóre właściwości mechaniczne [30]. Varga i Karger-Kocis [31] twierdzą, że transkrystalizacja niekiedy może być utożsamiana ze zjawiskiem krystalizacji cylindrycznej, albowiem i w tym przypadku wzrost sferolitów jest jednokierunkowy. Wzrost utworzonych cylindrytów jest natomiast nie tylko skutkiem zarodkujących właściwości włókien, lecz może wynikać również z ruchu względnego jaki włókno wykonuje w stosunku do osnowy, a wówczas nie można mówić o wzroście oddziaływań na granicy faz.

Omawiana transkryystaliczna morfologia może powstawać również na powierzchni włókien innych niż PP [32, 33]. W odniesieniu do osnowy polipropylenowej ba-

dania prowadzono m.in. w układach z włóknem szklanym [34], węglowym [32, 35], albo aramidowym [32, 36], czyli w układach, w których ze względu na różnicę rozszerzalności termicznej włókien i osnowy nie można było ostatecznie ocenić wpływu transkrystalizacji na jakość połączenia międzyfazowego. W takim przypadku podczas cyklu ogrzewania i chłodzenia wynikającego z procesu wytwarzania kompozytu zawsze mamy do czynienia z ruchem względnym włókna i osnowy.

W opublikowanych wynikach badań dotyczących układu włókno polipropylenowe/osnowa polipropylenowa nie oznaczono zależności cech wytrzymałościowych kompozytów od ich morfologii [22, 26, 27, 37, 38].

W niniejszej pracy podjęliśmy próbę określenia charakteru połączenia włókna i osnowy w jednopolimerowych kompozytach polipropylenowych. W tym celu wytworzono jednopolimerowe kompozyty *iPP*, oceniono ich strukturę nadcząsteczkową na granicy faz włókna z osnową oraz jej wpływ na właściwości wytrzymałościowe kompozytów.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Materiały

Do badań kompozytów włókno *iPP*/osnowa *iPP* wykorzystano komercyjne włókna polipropylenowe w postaci tkaniny o splocie prostopadłym oraz komercyjne folie polipropylenowe grubości ok. 30  $\mu\text{m}$ , o odpowiedniej przezroczystości (było to warunkiem niezbędnym do uzyskania próbek umożliwiających mikroskopowe obserwacje zjawisk zachodzących na granicy faz).

#### Przygotowanie kompozytów

Jednopolimerowe kompozyty polipropylenowe otrzymywano dwiema metodami, mianowicie:

a) Kompozyty przeznaczone do badań wytrzymałościowych wytwarzano techniką prasowania folii *iPP* z włóknami polipropylenowymi w postaci tkaniny, stosując przy tym jednakowe (50-proc.) udziały obu składników. Tkaninę umieszczano pomiędzy warstwami folii a następnie całość prasowano w temp. 180  $^{\circ}\text{C}$  pod ciśnieniem 1 MPa, lub 10 MPa w ciągu różnego zadanego czasu. Sprasowane kompozyty chłodzono pod takim samym, odpowiednio, ciśnieniem realizując dwa odmienne warianty:

— chłodzenie z szybkością 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  do chwili osiągnięcia temp. 180  $^{\circ}\text{C}$ , po czym swobodna krystalizacja do temperatury pokojowej;

— chłodzenie z szybkością 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  do osiągnięcia temp. 130  $^{\circ}\text{C}$  bądź 145  $^{\circ}\text{C}$ , ogrzewanie w ciągu 2 h lub 3 h w osiągniętej temperaturze, następnie chłodzenie z podaną uprzednio szybkością do temp. 80  $^{\circ}\text{C}$  i swobodne chłodzenie do temperatury pokojowej.

b) Kompozyty do obserwacji mikroskopowych wytwarzano jak następuje: po stopieniu folii w temp. 180  $^{\circ}\text{C}$

i schłodzeniu z szybkością 1 °C/min do temperatury z przedziału 165–170 °C, zatapiano w niej włókno unieruchomione w specjalnym przyrządzie w celu zapobieżenia jego skurczowi termicznemu. Kompozyt chłodzono do temp. 145 °C lub 80 °C, przy czym w temp. 145 °C prowadzono krystalizację izotermiczną, stosując różny czas wygrzewania próbek.

## Metodyka badań

### Ocena temperatury przemian fazowych

Wartości temperatury przemian fazowych podczas ogrzewania i chłodzenia obu składników (folia i włókno PP) oraz gotowych wytworzonych kompozytów oceniano za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC, przy użyciu aparatu „Netzsch 200”, stosując szybkość grzania i chłodzenia 10 deg/min. Badania kalorymetryczne prowadzono w zakresie temp. 20–210 °C, realizując dwukrotny program topnienia i krystalizacji w celu wyeliminowania wpływu historii obciążeń termicznych oraz mechanicznych.

### Badania skurczu termicznego włókien

Zmiany długości (w postaci skurczu termicznego) włókien określano za pomocą przyrządu własnej konstrukcji w warunkach pomiarów w różnej temperaturze, z zastosowaniem rozmaitego obciążenia wstępnego włókien [39]. Procedura taka pozwoliła na wyznaczenie skurczu włókien nienaprzężonych oraz naprzężonych różną siłą.

### Badania morfologii

Obserwacje mikroskopowe prowadzono za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego „Nikon Eclipse E400 POL” rejestrując obraz aparatem „Coolpix 4500”. Preparaty ustawiano na stoliku, tak aby włókno było umieszczone pod kątem 45° w stosunku do skrzyżowanych polaryzatorów; obserwacjom poddawano warstwę graniczną pomiędzy włókniem i osnową.

### Właściwości mechaniczne

Na podstawie przebiegu zależności naprężenia od odkształcenia wyznaczano moduł sprężystości wzdłużnej ( $E_r$ , moduł Younga) badanych kompozytów.

Do tego celu posłużono się maszyną wytrzymałościową „TIRA Test 2200”, stosując prędkość rozciągania wynoszącą 50 mm/min. Wykorzystywano przy tym próbki w postaci wiosełek — długość całkowita 47 mm, długość i szerokość części pomiarowej, odpowiednio 12 i 5 mm.

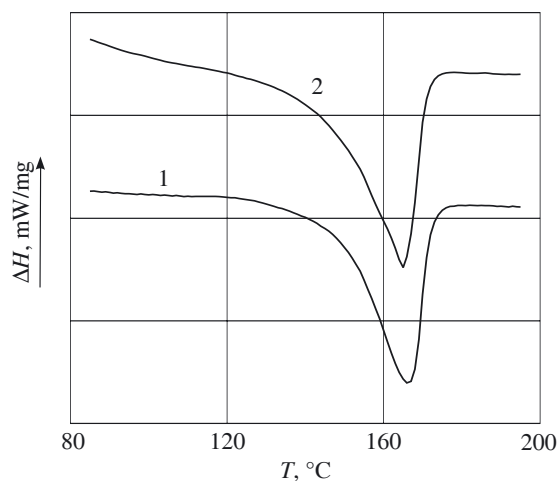
## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### Temperatura przemian fazowych komponentów — folii oraz włókien iPP

Termogramy DSC obrazujące pierwszy i drugi cykl ogrzewania folii iPP przedstawiono na rys. 1, natomiast włókien — na rys. 2. Analizowano je w celu stwierdzenia

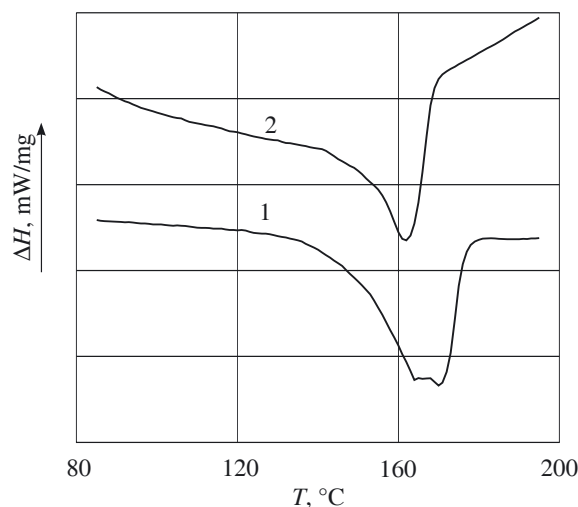
występowania ewentualnych przemian fazowych charakterystycznych dla iPP wykazującego zjawisko polimorfizmu. Polymer ten, zależnie od warunków chłodzenia, może krystalizować w postaci jednoskośnej  $\alpha$  ( $T_m = 167$  °C), heksagonalnej  $\beta$  ( $T_m = 156$  °C) lub trójskośnej  $\gamma$  [40–42]. Zwłaszcza obecność dwóch pierwszych odmian krystalograficznych może być wynikiem specyficznego prowadzonego procesu przetwarzania iPP.

Temperatura topnienia badanego iPP podczas ogrzewania pierwotnego (rys. 1, krzywa 1) wynosi ok. 167 °C, co wskazuje na występowanie w tym polimerze jedynie trwalszej odmiany krystalograficznej  $\alpha$  [43]. Podobny przebieg topnienia w trakcie ogrzewania wtórnego (rys. 1, krzywa 2) wyklucza ewentualność polimorficznej modyfikacji krystalicznej w procesie wytwarzania folii [44].



Rys. 1. Termogram DSC folii iPP: 1 — ogrzewanie pierwotne, 2 — ogrzewanie wtórne

Fig. 1. DSC thermogram of iPP film: 1 — first heating run; 2 — second heating run



Rys. 2. Termogram DSC włókna iPP: 1 — ogrzewanie pierwotne, 2 — ogrzewanie wtórne

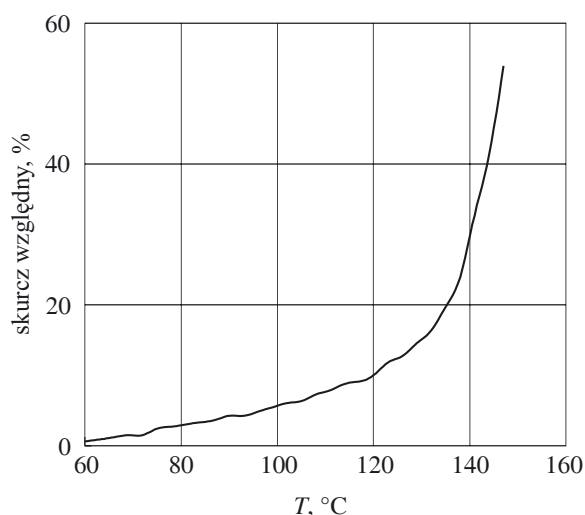
Fig. 2. DSC thermogram of iPP fiber: 1 — first heating run; 2 — second heating run

W przypadku pierwotnego ogrzewania włókien (rys. 2, krzywa 1) obserwuje się charakterystyczny podwójny pik topnienia [43] w temperaturze, odpowiednio ok. 165 °C i 172 °C, co świadczy o braku występowania odmiany  $\beta$ . Na drugiej krzywej (rys. 2, krzywa 2) występuje już tylko pojedynczy pik odpowiadający jednoskośnej formie krystalograficznej —  $\alpha$  iPP.

Podwójny pik topnienia iPP w obszarze  $T_m \geq 167$  °C może być interpretowany jako bimodalna organizacja lamelarna struktury tego polimeru [42, 44, 45]. Ten typ struktury nadcząsteczkowej tworzy się w warunkach jednoosiowego rozciągania, co ma miejsce w procesie otrzymywania włókien lub, jak stwierdziliśmy uprzednio, w trakcie jednokierunkowego ścinania prowadzącego do orientacji makrocząsteczkowej [46]. Orientacja ta zanika w wyniku pierwotnego topnienia i krystalizacji w warunkach termicznych zastosowanych przez nas w badaniach DSC.

### Skurcz termiczny włókien

Skurcz termiczny włókien nienaprzężonych (pomiar skurczu swobodnego) oceniano w warunkach nieizotermicznych (rys. 3), bądź izotermicznych (rys. 4), podczas gdy skurcz włókien poddanych rozciąganiu z różną siłą (rys. 5) badano w warunkach nieizotermicznych.



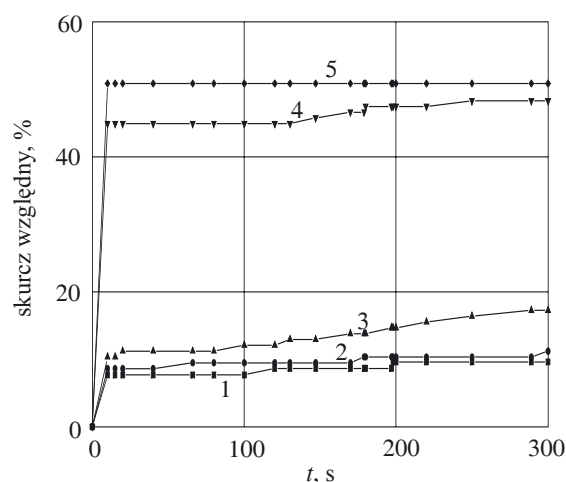
Rys. 3. Swobodny skurcz względny nienaprzężonego włókna w funkcji temperatury wygrzewania. Szybkość grzania 4 °C/min; pomiar dokonany po uzyskaniu pełnego skurczu, tj. po ok. 30 s

Fig. 3. Course of relative free shrinkage of non-stressed fiber versus annealing temperature; heating rate 4 °C/min (measurement time 30 s)

Określano skurcz względny, czyli stosunek długości włókna mierzonej po jego wygrzewaniu do długości początkowej. Z przebiegu zmian skurczu swobodnego w funkcji temperatury wygrzewania (rys. 3, pomiary

prowadzono po uzyskaniu całkowitego skurczu, tj. po 30 s) wynika, że początkowa deformacja termiczna włókna nienaprzężonego następuje już w temp. >60 °C, natomiast wzrost temperatury do wartości 130 °C wywołuje gwałtowny przebieg skurczu włókna.

Analizując zmiany skurczu względnego nienaprzężonego włókna w funkcji czasu wygrzewania, wynikające z rozciągania włókien na zimno w procesie przędzenia, w warunkach izotermicznych (rys. 4), można zauważyć, że niezależnie od wartości temperatury wygrzewania całkowity skurcz włókna następuje już w czasie kilku

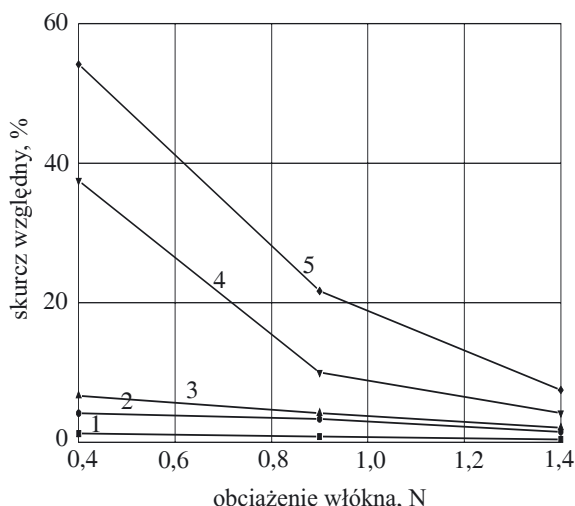


Rys. 4. Swobodny skurcz względny włókna nienaprzężonego w funkcji czasu pomiaru i temperatury wygrzewania w warunkach izotermicznych: 1 — 148 °C, 2 — 154 °C, 3 — 158 °C, 4 — 160 °C, 5 — 164 °C

Fig. 4. Relative free shrinkage of non-stressed fiber versus measurement time, at different annealing temperatures (isothermal conditions): 1 — 148 °C, 2 — 154 °C, 3 — 158 °C, 4 — 160 °C, 5 — 164 °C

początkowych sekund. W odniesieniu do niższej temperatury (148—158 °C) całkowity skurcz wywołany nawrotem relaksacyjnym wynosi 10—15 %, natomiast w przypadku temperatury wygrzewania 160—164 °C (zakres bliski  $T_m$  z pomiarów DSC) przebieg skurczu jest gwałtowny i długość włókna maleje do ok. 50 % wartości początkowej.

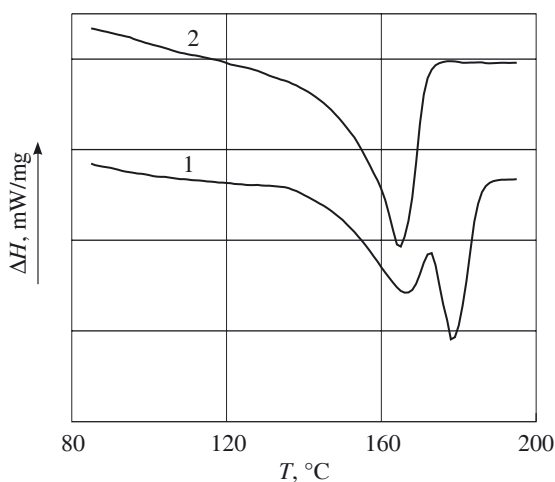
Jak wynika z przebiegu wykresów na rys. 5 (pomiary prowadzono po uzyskaniu całkowitego skurczu), zastosowanie siły rozciągającej wynoszącej 1,4 N (tj. odpowiadającej naprężeniu ok. 10 MPa w przeliczeniu na pojedyncze włókno) pozwoliło na ograniczenie do kilku procent skurczu włókna wygrzewanego w temp. 170 °C. Tak więc zachowanie zorientowanej, korzystnej ze względu na oczekiwane właściwości mechaniczne, postaci włókien w temperaturze topnienia osnowy (czyli w zakresie temperatury przetwórstwa kompozytów) wymaga unieruchomienia włókna, przy użyciu siły porównywalnej z powyższą siłą rozciągającą.



Rys. 5. Skurcz względny włókna w funkcji naprężenia i temperatury wygrzewania w warunkach izotermicznych: 1 — 137 °C, 2 — 154 °C, 3 — 159 °C, 4 — 166 °C, 5 — 170 °C; pomiar dokonany po uzyskaniu pełnego skurczu, tj. po ok. 30 s  
Fig. 5. Relative shrinkage of the fiber versus stress, at different annealing temperatures (isothermal conditions): 1 — 137 °C, 2 — 154 °C, 3 — 159 °C, 4 — 166 °C, 5 — 170 °C (measurement time 30 s)

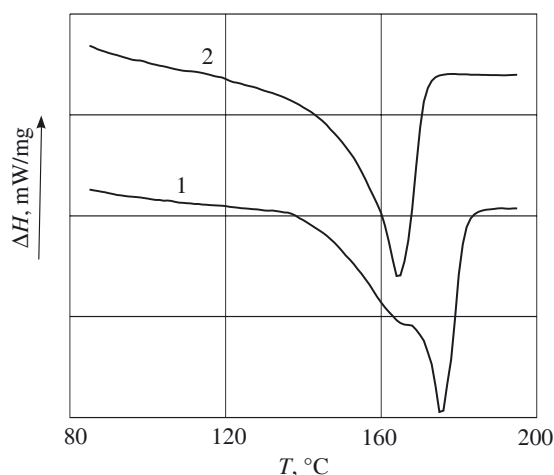
### Przemiany fazowe w kompozytach

Termogramy DSC polipropylenowych MPC wytworzonych pod ciśnieniem 1 MPa i 10 MPa przedstawiono, odpowiednio, na rys. 6 i 7. W obu przypadkach zaobserwowano odmienny przebieg krzywych DSC ogrzewania pierwotnego i wtórnego. Z przebiegu krzywych 1 wynika, że proces topnienia składników kompozytu w wyniku ogrzewania pierwotnego zachodzi w różnej temperaturze — początkowo w temp. ok. 167 °C odpo-



Rys. 6. Termogram DSC kompozytu wytworzonego pod ciśnieniem 1 MPa: 1 — ogrzewanie pierwotne, 2 — ogrzewanie wtórne

Fig. 6. DSC thermogram of the composite prepared under pressure 1 MPa: 1 — first heating run; 2 — second heating run



Rys. 7. Termogram DSC kompozytu wytworzonego pod ciśnieniem 10 MPa: 1 — ogrzewanie pierwotne, 2 — ogrzewanie wtórne

Fig. 7. DSC thermogram of the composite prepared under pressure 10 MPa: 1 — first heating run; 2 — second heating run

wiadającej przemianie topnienia odmiany  $\alpha$  iPP, następnie zaś w stosunkowo wysokiej temperaturze 175—178 °C.

Występowanie na termogramie podwójnego pików topnienia może świadczyć, jak już wspomniano, o bimodalnym uporządkowaniu lamelarnym włókien iPP lub też o przemianie zachodzącej odrębnie w osnowie iPP i we włóknach iPP. Wysokotemperaturowe topnienie polipropylenu jest w tym przypadku prawdopodobnie związane z wyższym stopniem uporządkowania makrocząsteczkowego, prowadzącym w konsekwencji do większej odporności cieplnej tego polimeru. Podobny efekt zaobserwowaliśmy również w odniesieniu do polipropylenu poddanego krystalizacji w zdefiniowanych warunkach ścinania [46].

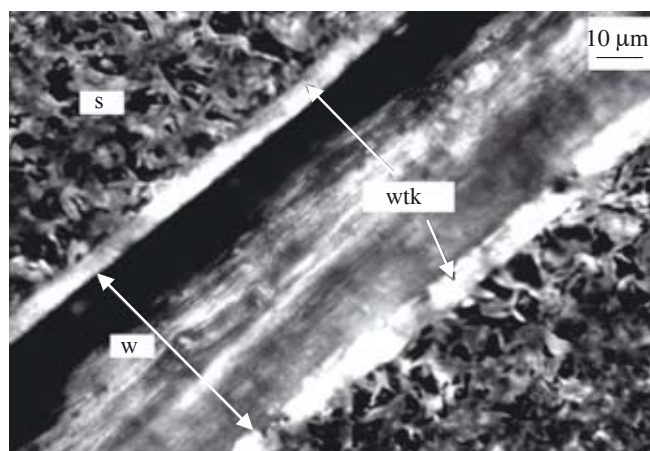
Przebiegi termogramów DSC pierwotnego ogrzewania kompozytów, wytworzonych w warunkach różnych wartości ciśnienia, są zbliżone do odpowiednich krzywych DSC odnoszących się do włókien (rys. 2); może to stanowić potwierdzenie zachowania ich orientacji pomimo obciążeń termicznych podczas procesu prasowania badanych kompozytów.

Na wykresach DSC wtórnego ogrzewania polipropylenowych MPC (rys. 6 i 7, krzywe 2) obserwuje się wyraźne pojedyncze maksimum, charakterystyczne dla przemiany topnienia postaci jednoskośnej  $\alpha$  iPP. Należy więc sądzić, że w wyniku pierwotnego ogrzewania kompozytów, w toku pomiaru w aparacie DSC, wystąpił efekt zaniku orientacji włókien w kompozycie i ujednorodnienie materiału, podobnie jak miało to miejsce w przypadku badania samych włókien iPP (por. rys. 2). Obserwacje te są zgodne również z wynikami badania metodą DSC polipropylenu poddanego pierwotnemu ogrzewaniu po krystalizacji w warunkach ścinania.

### Morfologia kompozytów

Na podstawie mikroskopowych obserwacji preparatów kompozytowych stwierdzono, że w zastosowanych warunkach ich otrzymywania na granicy pomiędzy włóknem i osnową powstaje warstwa transkrystaliczna, przy czym jej grubość jest uzależniona od temperatury i czasu trwania procesu krystalizacji.

Na rysunku 8 można zaobserwować warstwę transkrystaliczną tworzącą się w warunkach nieizotermicznych, tj. podczas chłodzenia kompozytu od wartości temperatury przetwórstwa z szybkością  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Warstwa taka może powstać wówczas, gdy istnieje tzw. liniowy zarodek krystalizacji; w tym przypadku jest to

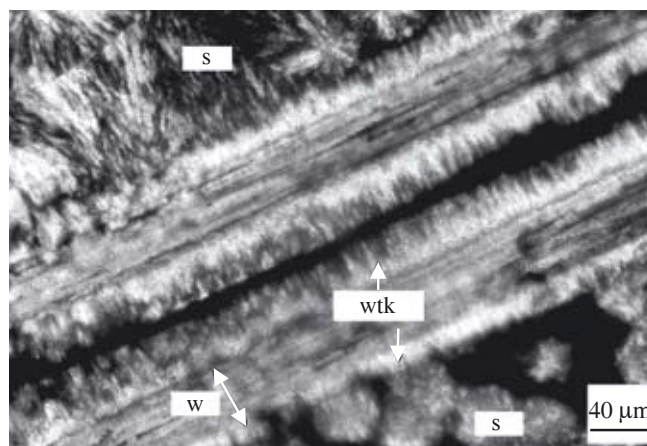


Rys. 8. Morfologia kompozytów krystalizowanych nieizotermicznie z szybkością chłodzenia  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; w — włókno, s — sferulity, wtk — warstwa transkrystaliczna

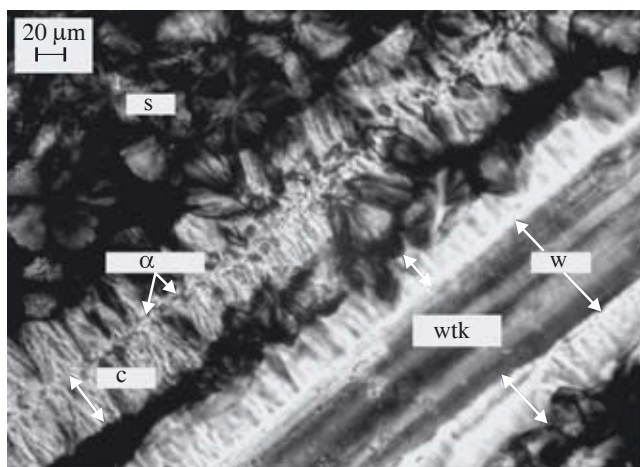
Fig. 8. Morphology of the composites crystallized non-isothermally at cooling rate  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; w — fiber, s — spherulites, wtk — transcrystalline layer

powierzchnia włóknistego napelniacza, który nie ulega stopieniu podczas wprowadzenia go do stopionej osnowy. Ponieważ szybkość wzrostu sferulitów jest jednako- wa zarówno na powierzchni włókna, jak i w osnowie, utworzenie morfologii tego typu — czyli ze wzrostem sferulitów w kierunku prostopadłym do włókien — jest możliwe dzięki krótszemu czasowi zarodkowania krystalizacji na powierzchni tego napelniacza [34]. Ze względu na brak względnego ruchu włókna i osnowy [zahamowanie skurczu włókien w wyniku ich obciążenia, wariant b) sposobu otrzymywania kompozytu] nie występuje tu przypadek powstawania warstwy cylindrycznej, charakterystycznej dla krystalizacji w warunkach przemieszczania się włókna [33].

Rysunki 9, 10 i 11 pokazują warstwę graniczną występującą w kompozytach poddanych krystalizacji w warunkach izotermicznych w temp.  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ , odpowiednio w ciągu 120, 180 i 360 min. Na podstawie obserwacji mikroskopowych sporządzono wykresy obrazujące zmianę grubości warstwy transkrystalicznej oraz wy-



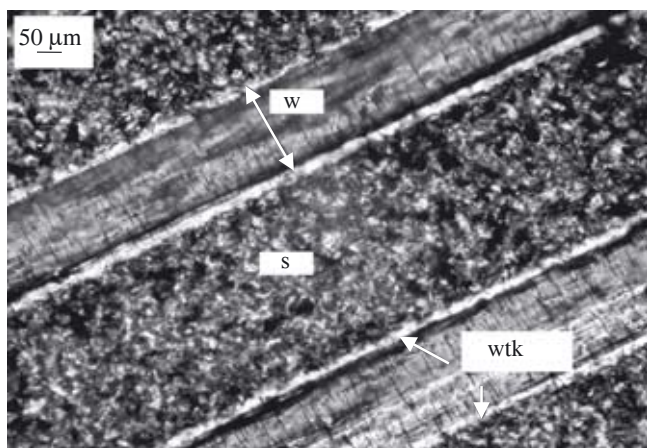
Rys. 9. Morfologia kompozytów krystalizowanych izotermicznie (temp.  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) w ciągu 120 min; symbole jak na rys. 8  
Fig. 9. Morphology of the composites crystallized isothermally (temp.  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) for 120 min (symbols as in Fig. 8)



Rys. 10. Morfologia kompozytów krystalizowanych izotermicznie (temp.  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) w ciągu 180 min; s — sferulity, w — włókno, c — cylindryty, wtk — warstwa transkrystaliczna, α — zarodek rzędowy α

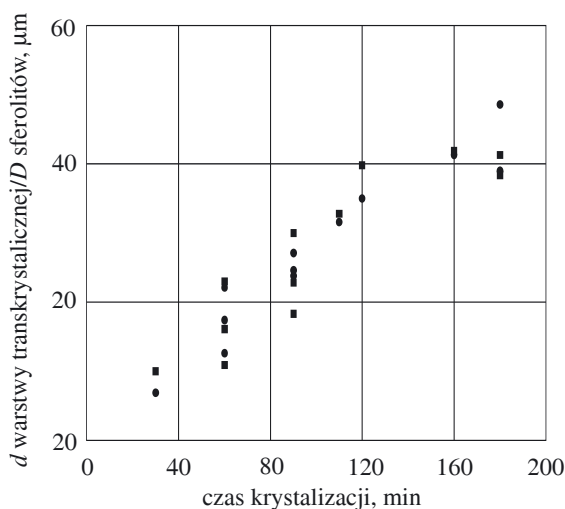
Fig. 10. Morphology of the composites crystallized isothermally (temp.  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) for 180 min (symbols as in Fig. 8 and c — cylinders, α — nucleus of α order)

miarów średnicy sferulitów w funkcji czasu tak prowadzonej krystalizacji (rys. 12). Zależności te mają charakter zbliżony do liniowo rosnących, przy czym zarówno grubość warstwy transkrystalicznej, jak i średnice sferulitów mieszczą się w przedziale  $7\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ . Podobieństwo tych wartości świadczy o niewielkiej różnicy czasu zapoczątkowania krystalizacji obu rozważanych elementów strukturalnych. Tak więc, pomimo wcześniejszego inicjowania zarodkowania warstwy transkrystalicznej na powierzchni włókien, jej wzrost jest ograniczony przez sferulity równocześnie tworzące się w pobliżu włókna. Maksymalna grubość warstwy transkrystalicznej może osiągnąć  $50\text{ }\mu\text{m}$ . Odpowiednio bliskie ułożenie włókien pozwala więc na uzyskanie układu z przemien-



Rys. 11. Morfologia kompozytów krystalizowanych izotermicznie (temp. 145 °C) w ciągu 360 min; symbole jak na rys. 8

Fig. 11. Morphology of the composites crystallized isothermally (temp. 145 °C) for 360 min (symbols as in Fig. 8)



Rys. 12. Grubość warstwy transkryształicznej ( $d$ , ●) oraz średnica ( $D$ , ■) sferulitów w funkcji czasu krystalizacji izotermicznej prowadzonej w temp. 145 °C

Fig. 12. Thickness of transcrystalline layer ( $d$ ) and diameter ( $D$ ) of spherulites versus time of isothermal crystallization run at temp. 145 °C: ■ — spherulites, ● — transcrystalline layer

nie występującymi włóknem i warstwą transkryształiczną, co uniemożliwia niekorzystne tworzenie się sferulitów w krystalizującej osnowie (rys. 10).

W przypadku niektórych próbek kompozytów poddanych wygrzewaniu w temp. 145 °C, w czasie przekraczającym 2 h, zaobserwowano zjawisko jednoczesnego pęknięcia włókien oraz osnowy (rys. 10, 11). Świadczy to o bardzo dobrym połączeniu składników kompozytu na ich granicy: pęknięcia przebiegają przez całą grubość włókna i warstwy transkryształicznej.

To niekorzystne współpęknięcie włókien i osnowy prawdopodobnie można przypisać naprężeniom powstałym w wyniku skurczu termicznego i krystalizacyjnego w kompozytach poddanych chłodzeniu w warunkach

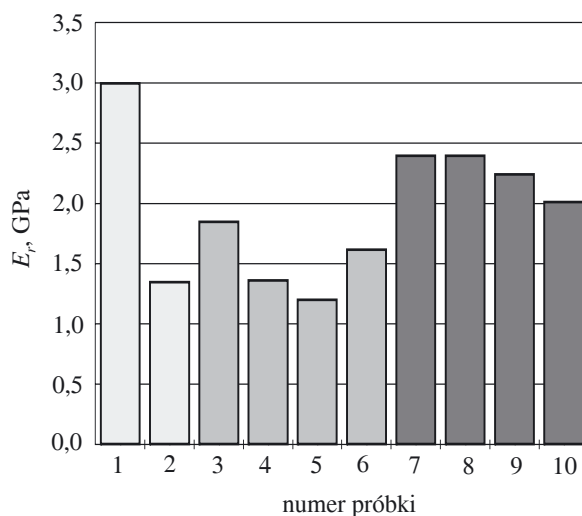
oddziaływania siły rozciągającej. Ponieważ omawiane zjawisko wpływa niekorzystnie na właściwości użytkowe i trwałość polipropylenowych MPC, opracowując technologię ich wytwarzania należy uwzględnić konieczność skompensowania skurczu kompozytów podczas krystalizacji i chłodzenia.

### Właściwości mechaniczne

Próbki do badań wytrzymałościowych wytwarzano w takich samych warunkach termicznych (180 °C) jak do obserwacji mikroskopowych. Te pierwsze jednak wygrzewano nie tylko w temp. 145 °C, ale niektóre z nich w temp. 130 °C, kiedy to może powstać warstwa cylindryczna [33]. Miało to na celu określenie wpływu obecności cylindrytów w kompozycie na wartość modułu sprężystości wzdłużnej ( $E_r$ , moduł Younga) MPC.

Dla porównania oceniano również moduły sprężystości folii iPP oraz włókien (rysunek 13).

Podczas prasowania kompozytów może występować, w ograniczonym zakresie, ruch włókna względem osnowy. Zastosowanie właściwego ciśnienia prasowa-



Rys. 13. Moduły sprężystości Younga ( $E_r$ ): 1 — włókno iPP, 2 — folia iPP; próbki kompozytów: 3—6 — ciśnienie prasowania 1 MPa: 3 — chłodzenie z szybkością 1 °C/min; 4 — wygrzewanie w temp. 130 °C, 2 h; 5 — wygrzewanie w temp. 145 °C, 2 h; 6 — wygrzewanie w temp. 145 °C, 3 h; 7—10 — ciśnienie prasowania 10 MPa: 7 — chłodzenie z szybkością 1 °C/min; 8 — wygrzewanie w temp. 130 °C, 2 h; 9 — wygrzewanie w temp. 145 °C, 2 h; 10 — wygrzewanie w temp. 145 °C, 3 h

Fig. 13. Young's modulus values ( $E_r$ ): 1 — iPP fiber, 2 — iPP film. Samples of composites: 3 — 6 prepared at compression pressure 1 MPa: 3 — cooling rate 1 °C/min, 4 — annealing at 130 °C for 2 h, 5 — annealing at 145 °C for 2 h, 6 — annealing at 145 °C for 3 h; 7—10 prepared at compression pressure 10 MPa: 7 — cooling rate 1 °C/min, 8 — annealing at 130 °C for 2 h, 9 — annealing at 145 °C for 2 h, 10 — annealing at 145 °C for 3 h



nia pozwala jednak na ograniczenie skurczu termicznego włókna wywołanego tym ruchem, a więc na wytworzenie kompozytu jednopolimerowego niemal bez naprężeń własnych, będących konsekwencją procesu przetwórczego.

Zaobserwowaliśmy, że znaczny wpływ na wartość modułu Younga wywierają warunki wytwarzania poliptylenowych MPC. Mianowicie, kompozyty uzyskiwane na drodze prasowania z zastosowaniem ciśnienia o niższej wartości (1 MPa, rys. 13, kolumny 3–6) charakteryzują się znacznie mniejszym  $E_r$ , niż odpowiednie kompozyty wytwarzane pod większym ciśnieniem (10 MPa, rys. 13, kolumny 7–10). Efekt ten jest wywołany prawdopodobnie wyższym stopniem uporządkowania kompozytów, osiąganym w warunkach większych nacisków podczas prasowania. Istnienie dużego uporządkowania potwierdziły omówione już przebieg i topnienia kompozytów (rys. 6 i 7) podczas badań DSC.

Porównując wartości  $E_r$  kompozytów prasowanych pod takim samym ciśnieniem (1 MPa lub 10 MPa) można zauważyć, że największy moduł Younga charakteryzuje kompozyty krystalizowane nieizotermicznie (rys. 13, kolumny 3 i 7). Jest to bardziej wyraźne w odniesieniu do kompozytów prasowanych pod ciśnieniem 1 MPa. Można więc przypuszczać, że większe naciski (10 MPa) stosowane podczas formowania w stanie stopionym oraz krystalizacji pozwalają na zachowanie wysokiego stopnia orientacji makrocząsteczkowej w trakcie wygrzewania.

Kolejnym potwierdzeniem decydującego wpływu warunków wytwarzania na właściwości mechaniczne jednopolimerowych kompozytów PP może być porównanie wartości  $E_r$  wyjściowych włókien i folii oraz kompozytów prasowanych pod ciśnieniem 1 MPa, a następnie poddanych długotrwałemu wygrzewaniu (rys. 13, kolumny 1 i 2 oraz 4–6). Można przypuszczać, że zastosowanie podczas wygrzewania kompozytów niewielkiego nacisku prowadzi do częściowego zaniku uporządkowania i do dezorientacji makrocząsteczkowej, co pomimo tworzenia się wyraźnych warstw transkrytalicznych na granicy faz pomiędzy włóknem i osnową (por. rys. 9–11), powoduje pogorszenie właściwości mechanicznych materiału.

Właściwości te, a zwłaszcza stopień wzmocnienia kompozytów, można z pewnym przybliżeniem ocenić stosując tzw. regułę mieszanin (1) [47]. Według tej reguły, w przypadku wystąpienia idealnego połączenia pomiędzy wzmocnieniem i osnową, moduł sprężystości kompozytu jest sumą ważoną modułów komponentów, uwzględniającą ich udziały:

$$E_r = E_{r \text{ włókno}} V_{\text{włókno}} + E_{r \text{ folia}} (1 - V_{\text{włókno}}) \quad (1)$$

gdzie:  $V_{\text{włókno}}$  — ułamek objętościowy włókna w kompozycie (tu równy 0,5);  $E_{r \text{ włókno}}$ ,  $E_{r \text{ folia}}$  — moduł sprężystości, odpowiednio, włókna i folii.

Omawiane kompozyty zawierały włókna iPP w postaci tkaniny, przy czym efektem ułożenia ich w kompo-

zycie było jednoosiowe rozciąganie tylko jednej z dwóch prostopadłych do siebie warstw tych włókien. Po podstawieniu do równania (1) wartości modułu folii (rys. 13, kolumna 2) oraz włókien (rys. 13, kolumna 1) otrzymuje się teoretyczną wartość modułu sprężystości kompozytu równą 2,2 GPa. Jak wynika z pomiarów, kompozyty 7 i 8 (rys. 13) charakteryzują się większym modułem — 2,4 GPa. Można zatem przypuszczać, że podany sposób uzyskiwania jednopolimerowych kompozytów PP zapewnił nie tylko bardzo dobre połączenie włókna i osnowy, ale spowodował też wyraźne wzmocnienie osnowy; skutek tego stanowią lepsze właściwości mechaniczne kompozytu niż folii.

Dalsze nasze prace badawcze są skierowane na dopracowanie technologii wytwarzania omawianych materiałów kompozytowych, w tym także na specyficzną modyfikację strukturalną polimeru stanowiącego zarówno osnowę, jak i włókna wzmocniające w celu dalszej poprawy właściwości mechanicznych MPC.

## WNIOSKI

— W układzie włókno iPP/osnowa iPP powstaje warstwa transkrytaliczna, której grubość jest zależna od czasu wygrzewania kompozytu podczas jego formowania.

— Kompozyty wytwarzane pod wysokim ciśnieniem (10 MPa) charakteryzują się większym uporządkowaniem i wyższą wartością temperatury topnienia, niż kompozyty otrzymane pod ciśnieniem niższym (1 MPa).

— Chłodzenie kompozytu pod wysokim ciśnieniem z małą szybkością (1 °C/min) oraz jego wygrzewanie prowadzi do wzrostu uporządkowania strukturalnego, a w efekcie do wzmocnienia, którego miarą jest dwukrotny w stosunku do osnowy (większy niż przewidywany teoretycznie) wzrost modułu sprężystości.

— W wyniku długotrwałego (2–3 h) wygrzewania kompozytów (zwłaszcza uzyskanych pod ciśnieniem 1 MPa) obserwuje się zmniejszenie wartości modułu sprężystości wzdłużnej, co jest prawdopodobnie skutkiem zmian struktury włókien iPP wywołanej efektem termicznym.

## LITERATURA

1. Kacperski M.: *Polimery* 2003, **48**, 85.
2. Pawlak A., Morawiec J., Piórkowska E., Gałęski A.: *Polimery* 2004, **49**, 240.
3. Kelar K., Jurkowski B., Mencil K.: *Polimery* 2005, **50**, 449.
4. Kelar K.: *Polimery* 2006, **51**, 415.
5. Gołębiewski J., Różański A., Gałęski A.: *Polimery* 2006, **51**, 374.
6. Obłój-Muzaj M., Zielecka M., Kozakiewicz J., Abramowicz A., Szulc A., Domanowski W.: *Polimery* 2006, **51**, 133.
7. Piszczek K., Sterzynski T., Broza G., Schulte K.: „Carbon Nanotubes (CNT) — Polymer Composites”, Int.

- Conference, wrzesień 2005, Hamburg, Niemcy, mat. konf., str. 162.
8. Broza G., Piszczek K., Schulte K., Sterzynski T.: *Compos. Sci. Technol.* 2007, **67**, 890.
  9. Stabik J.: *Polimery* 2004, **49**, 634.
  10. Garbarczyk J., Borysiak S.: *Polimery* 2004, **49**, 541.
  11. Banasiak A., Sterzyński T.: *Polimery* 2004, **49**, 442.
  12. Gościański M., Maciejewski H., Guliński J., Leda H.: *Polimery* 2004, **49**, 15.
  13. Liber-Kneć A., Kuciel S., Dziadur W.: *Polimery* 2006, **51**, 571.
  14. Sterzyński T., Kubczak M.: *Polimery* 2006, **51**, 150.
  15. Hausnerova B., Zdrzilova N., Kitano T., Saha P.: *Polimery* 2006, **51**, 33.
  16. Capiati N. J., Porter R. S.: *J. Mat. Sci.* 1995, **10**, 1671.
  17. Devaux E., Cazé C.: *Compos. Sci. Technol.* 1999, **59**, 459 i 879.
  18. Toshihiko O. i in.: *Polymer* 1998, **39**, 4793.
  19. Śledź I., Sterzyński T.: „Processing induced modification of structure and properties of monopolymer composite”, Third International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilization, MODEST 3, Lyon 2004, CD.
  20. Śledź I., Strzyński T.: „Kompozyty jednopolimero- we: wytwarzanie, właściwości, zastosowanie” w „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, IX Profesorskie Warsztaty Naukowe, Szczecin—Dziwnówek 2004, Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 2004, str. 71.
  21. Briley A. W., Haworth B., Batchelor J.: „Physics of Plastics”, Hanser Publ., 1992, str. 47.
  22. Loos J., Schimanski T., Hofman J., Peijs T., Lemstra P. J.: *Polymer* 2001, **42**, 3827.
  23. Lacroix V. F., Loos J., Schulte K.: *Polymer* 1999, **40**, 843.
  24. Lacroix V. F., Lu H. Q., Schulte K.: *Composites Part A* 1999, **30**, 369.
  25. Lacroix V. F., Werwer M., Schulte K.: *Composites Part A* 1998, **29A**, 371.
  26. Hine P. J., Bronner M., Brew B., Ward I. M.: *Plast. Rubber Compos. Proc. Appl.* 1998, **27**, 167.
  27. Prosser W., Hine P. J., Ward I. M.: *Plast. Rubber Compos. Proc. Appl.* 2000, **29**, 401.
  28. Galeski A.: „Nucleation” w pracy zbiorowej: „Polypropylene: An A-Z Reference” (red. Karger-Kocsis J.), Kluwer Publishers, Dordrecht 1999, str. 545.
  29. He T., Porter R. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1988, **35**, 1945.
  30. Pome G., Mäder E.: *Compos. Sci. Technol.* 2000, **60**, 2159.
  31. Varga J., Karger-Kocsis J.: *Polymer* 1995, **36**, 7843.
  32. Ishida H., Bussi P.: *Macromolecules* 1991, **24**, 3569.
  33. Lopez-Manchado M. A., Arroyo M.: *Polymer* 1999, **40**, 487.
  34. Assouline E. i in.: *Polymer* 2000, **41**, 7843.
  35. Wang C., Liu C.-R.: *Polymer* 1997, **38**, 4715.
  36. Assouline E. i in.: *Polymer* 2001, **42**, 6231.
  37. Li H. i in.: *Macromolecules* 2003, **36**, 2802.
  38. Li H. i in.: *Polymer* 2004, **45**, 8059.
  39. Hull D.: „Composite Materials”, Cambridge University Press, 1981.
  40. Sterzynski T., Lambla M., Georgi F., Thomas M.: *Intern. Polym. Proc.* 1997, **12**, 64.
  41. Garbarczyk J., Paukszta D.: *Coll. Polym. Sci.* 1985, **263**, 985.
  42. Varga J.: „Spherulitic crystallization and structure” w [28], str. 759.
  43. Romankiewicz A., Sterzynski T., Brostow W.: *Polym. Int.* 2004, **53**, 2086.
  44. Romankiewicz A., Sterzynski T.: *Macromol. Symp.* 2002, **180**, 241.
  45. Sterzynski T., Oysaed H.: *Polym. Eng. Sci.* 2004, **44**, 352.
  46. Nobile M. R., Bove L., Somma E., Kruszelnicka I., Sterzynski T.: *Polym. Eng. Sci.* 2005, **45**, 153.
  47. Halpin J. C., Kardos J. L.: *Polym. Eng. Sci.* 1976, **16**, 344.

Otrzymano 6 VII 2006 r.