

JÓZEF GARBARCZYK, SŁAWOMIR BORYSIK

Politechnika Poznańska

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

pl. M. Skłodowskiej-Curie 1, 60-965 Poznań

e-mail: Jozef.Garbarczyk@put.poznan.pl

## Kompozyty polipropylenu z włóknami celulozowymi

### Cz. I. WPLYW WARUNKÓW WYTŁACZANIA I WTRYSKIWIANIA NA STRUKTURĘ MATRYCY POLIPROPYLENOWEJ

POLYPROPYLENE — CELLULOSE FIBRES COMPOSITES. Part I. INFLUENCE OF CONDITIONS OF EXTRUSION AND INJECTION PROCESSES ON THE STRUCTURE OF POLYPROPYLENE MATRIX

**Summary** — Composites of *i*PP with flax fibers in amounts 5 or 10 wt. %, either unmodified or modified with acetic anhydride, were obtained by extrusion. The samples were then injection molded from granulated products of composites (Table 1). Effects of temperature of extrusion head and injection mold as well as the effects of fibers' content and modification on hexagonal form ( $\beta$ -*i*PP) part were characterized (Figs. 1—3, Table 2). Hexagonal form ( $\beta$ -*i*PP) is an intermediate step between molten phase of a polymer and monoclinic form ( $\beta$ -*i*PP). It has been stated that ( $\beta$ -*i*PP) part depends mainly on temperature of mold and head. This phenomenon has been interpreted on the basis of shearing forces interactions during the processing, dependent on temperature (viscosity) of PP matrix, as well as heterogenic cellulose fibers translocations in the matrix.

**Key words:** polypropylene, polymorphism, natural fibers, composites, supermolecular structure, extrusion, injection molding.

#### PODSTAWY TEORETYCZNE

Kompozyty złożone z termoplastycznych polimerów inżynierskich i naturalnych włókien (WN) celulozowych w ostatnich latach wzbudzają duże zainteresowanie. Materiały te, zwane też „biokompozytami”, cechują się częściową biodegradowalnością [1], dobrymi właściwościami mechanicznymi porównywalnymi z wytrzymałością tworzyw wzmocnionych włóknem szklanym [2], a także małą gęstością [3]. Składniki naturalne w takich kompozytach dają możliwość stosowania taniego, odnawialnego i często odpadowego napelnacza włóknistego [4].

Otrzymanie kompozytu o dobrych właściwościach wymaga uwzględnienia wielu czynników zarówno na etapie przygotowania surowców, jak i w procesie wytwarzania. Jednym z istotnych problemów jest słaba adhezja między hydrofilowym składnikiem włóknistym i hydrofobową matrycą polimerową; w celu poprawy kompatybilności stosuje się tu przede wszystkim modyfikację chemiczną WN [5—7]. Poważne ograniczenie

w procesach przetwórczych stanowi wytrzymałość termiczna włókien celulozowych, bowiem są one stabilne tylko do temp. 230 °C, po czym następuje ich rozkład. Z drugiej zaś strony lepkość polimerów termoplastycznych zwiększa się wraz z koniecznym obniżaniem temperatury, co jednocześnie pogarsza przesycenie włókien.

Zjawiskami, z którymi mamy do czynienia w procesach otrzymywania i przetwórstwa takich materiałów są m.in. naprężenia w matrycy polimerowej wywołane przede wszystkim działaniem sił ścinających pomiędzy tworzywem a elementem maszyny. W przypadku matrycy z izotaktycznego polipropylenu (*i*PP) siły ścinające mogą powodować tworzenie odmiany heksagonalnej ( $\beta$ -*i*PP) [8], najczęściej obok postaci jednoskośnej ( $\alpha$ -*i*PP). Obecność postaci  $\beta$ -*i*PP powoduje zmianę niektórych właściwości fizykochemicznych wyrobu, zmniejszenie modułu sprężystości i wytrzymałości przy zerwaniu, a także zwiększenie wydłużenia przy zerwaniu i plastyczności. Postać ta jest mniej stabilna termicznie (temperatura topnienia postaci  $\beta$  ok. 150 °C, temperatura topnienia postaci  $\alpha$  ok. 170 °C), charakteryzuje się mniejszą

gęstością upakowania ( $\rho_\beta < \rho_\alpha$ ), a w danej temperaturze krystalizacja odmiany  $\beta$  jest łatwiejsza niż odmiany  $\alpha$  [szybkość krystalizacji  $\beta$  ( $G_\beta$ ) > szybkość krystalizacji  $\alpha$  ( $G_\alpha$ )].

Nasze wcześniejsze badania obejmujące modelowanie molekularne [9] oraz analizę rentgenograficzną i termiczną przemian polimorficznych postaci  $\alpha$  i  $\beta$  [10—12], w powiązaniu z danymi literaturowymi [13—15], skłoniły nas do zaproponowania mechanizmu tworzenia tych dwu odmian w procesie wytłaczania. Założyliśmy — z punktu widzenia geometrycznego rozkładu łańcuchów — występowanie postaci heksagonalnej jako przejściowej pomiędzy fazą stopioną a odmianą jednooską [11].

Badania Natty [16] oraz innych autorów [17, 18] potwierdziły istnienie podczas szybkiego chłodzenia stopionego polipropylenu klasterów polimeru o uporządkowaniu typu 1D lub 2D, co świadczy o powstawaniu fazy *quasi* nematycznej lub *quasi* smektycznej przed utworzeniem fazy krystalicznej *i*PP.

Analiza ułożenia helis w odmianie  $\beta$  wskazuje, że postać ta charakteryzuje się uporządkowaniem pośrednim między fazą smektyczną a fazą o najlepszym uporządkowaniu, czyli postacią  $\alpha$ . Warto tutaj wspomnieć, że odmiana strukturalna  $\beta$  została nazwana heksagonalną ze względu na kształt komórki elementarnej [19]. W sieci krystalicznej tej postaci makrocząsteczki *i*PP ułożone są równolegle, bez przesunięć łańcuchów w kierunku ich osi, jak to ma miejsce w sieci jednooskowej. Odmiana jednooskowa, charakteryzująca się lepszym wypełnieniem przestrzeni w sieci krystalicznej niż postać  $\beta$ , może powstawać z odmiany heksagonalnej w wyniku niewielkich rotacji i translacji łańcuchów [9]. Przejście odmiany heksagonalnej w jednooską zostało stwierdzone doświadczalnie [9, 20], co też sugeruje, iż postać  $\beta$ , może być uważana za etap przejściowy od fazy stopionej do odmiany  $\alpha$ .

W przypadku wytwarzania i przetwarzania kompozytów, w stopionej matrycy polipropylenowej włókna naturalne pozostają w fazie stałej i dlatego wydaje się wysoce prawdopodobne, że składniki kompozytu będą miały odmienną szybkość przepływu, co w konsekwencji może wywoływać dodatkowe lokalne ścinanie na granicy faz PP-WN. To dodatkowe ścinanie może powodować powstanie większej ilości odmiany  $\beta$ . Taką hipotezę wysunęliśmy na podstawie wyników przedstawionych w [10—12, 15].

Varga i współpr. [15] w badaniach modelowych z udziałem włókien węglowych i szklanych stwierdzili, że zasadniczą rolę w tworzeniu postaci  $\beta$  odgrywają zarodki rzędowe odmiany  $\alpha$  utworzone na powierzchni przemieszczających się włókien. Zarodki te z kolei inicjują tworzenie się postaci  $\beta$ , która w danej temperaturze wzrasta szybciej niż odmiana  $\alpha$  ( $G_\beta > G_\alpha$ ) [21]. W innych pracach stwierdzono, że na obecność  $\beta$ -*i*PP wpływa również temperatura krystalizacji matrycy polimerowej [22, 23].

Powyższe obserwacje potwierdziliśmy w badaniach modelowych z wykorzystaniem włókien lnu i konopi [10—12], określając za pomocą techniki WAXS ilościową zawartość poszczególnych odmian. Wykazaliśmy, że zawartość postaci  $\alpha$ - i  $\beta$ -*i*PP zależy od szybkości przemieszczania się włókien, temperatury oraz od rodzaju fizykochemicznej modyfikacji powierzchni składnika naturalnego.

Jak wiadomo, siły ścinające z jednej strony przyspieszają proces krystalizacji [24], przede wszystkim jako czynnik stymulujący orientowanie makrocząsteczek, z drugiej zaś strony mogą w odpowiedniej temperaturze powodować przesunięcie łańcuchów w obrębie wstępnie utworzonej fazy *quasi* smektycznej lub odmiany heksagonalnej. Przesuwanie łańcuchów równoległe do ich osi sprzyja wykształceniu struktury jednoskośnej. Tak więc polimorfizm polipropylenu obserwowany po krystalizacji z przemieszczaniem się włókien można uznać za wynik działania dwóch czynników, mianowicie przyspieszenia krystalizacji, co sprzyja tworzeniu postaci  $\beta$  ( $G_\beta > G_\alpha$ ) oraz częściowej transformacji tej odmiany w jednooską.

Istotnym parametrem jest również temperatura, w jakiej zachodzi proces krystalizacji ze ścinaniem, gdyż im niższa temperatura, w której włókna ulegają przesunięciu, tym więcej tworzy się odmiany  $\beta$ . Zasięg oddziaływania sił ścinających powodujących tworzenie postaci  $\alpha$  jest wówczas ograniczony i prawdopodobnie dlatego w pobliżu powierzchni włókien powstaje odmiana  $\alpha$ , natomiast wraz ze wzrostem odległości od powierzchni włókien zwiększa się udział postaci  $\beta$ . Potwierdzają to wyniki badań topnienia fazy krystalicznej *i*PP, które wykazały istnienie w odległości ok. 2—3 średnic włókna od jego powierzchni przede wszystkim postaci  $\beta$  [10].

Zwiększenie adhezji między *i*PP i WN w wyniku modyfikacji chemicznej włókien powoduje wzrost efektywności działania sił ścinających i w konsekwencji zwiększenie udziału odmiany  $\beta$ .

Celem niniejszej pracy było sprawdzenie w skali makro wyników badań modelowych uzyskanych w odniesieniu do kompozytów *i*PP/włókna lniane, w szczególności zaś określenie wpływu zawartości włókien oraz warunków przetwórstwa, zwłaszcza temperatury głowicy wytłaczarskiej i formy wtryskowej, na strukturę nadcząsteczkową matrycy polipropylenowej.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Matrycę polimerową stanowił polipropylen „Malen F-401” (PKN Orlen SA, Płock) —  $WSP_{230/2,16} = 2,4$ — $3,2$ , izotaktyczność = 95 %,  $T_m = 163$ — $164$  °C.

Jako napełniacz stosowano włókna lniane długości 1—3 mm i średnicy 10—30  $\mu$ m, surowe bądź modyfikowane bezwodnikiem kwasu octowego. Pochodziły one z klasycznej technologii włókienniczej, tzn. były uprzed-

nio poddawane odpowiedniemu zroszeniu i oddzieleniu paździerzy.

### Modyfikacja chemiczna włókien

Na pierwszym etapie obróbki chemicznej włókien lnianych poddawano je merceryzacji oddziaływując 16-proc. roztworem NaOH w ciągu 10 min [25]. Następnie przemyte i wysuszone włókna zanurzano w roztworze bezwodnika kwasu octowego w ksylenie i podgrzewano w temp. 120 °C w ciągu 120 min. Po procesie modyfikacji włókna intensywnie przemywano ksylenem i suszono w temp. 100 °C w ciągu 8 h. Skuteczność modyfikacji chemicznej oceniano metodą spektroskopii IR.

### Przetwarzanie

#### Otrzymywanie kompozytów metodą wytłaczania

Mieszanki iPP/WN zawierające 5 % i 10 % mas. włókien lnianych przygotowywano w wytłaczarce jednoślismakowej „Faïrex”. Podczas procesu wytłaczania sterowano temperaturą głowicy w przedziale 190—140 °C, zmieniając ją w kolejnych doświadczeniach o 10 °C; temperatura pozostałych trzech stref była stała i wynosiła odpowiednio 140, 180 i 190 °C. Wytłoczyny poddawano granulowaniu.

#### Wtryskiwanie

Granulat kompozytowy wtryskiwano we wtryskarce firmy Engel według wariantu A lub B (tabela 1). Otrzymywano kształtki w postaci krążków średnicy 50 mm i grubości 4 mm.

Tabela 1. Warunki procesu wtryskiwania  
Table 1. Conditions of injection molding process

Warunki	Wariant A	Wariant B
Temperatura wtryskiwania — I sekcja/II sekcja/III sekcja/dysza, °C	140/180/200/210	140/180/200/210
Graniczne ciśnienie wtrysku, MPa	6	6
Temperatura formy, °C	30	45
Czas przebywania wypraski, s	30	30

### Metodyka badań kompozytów

Próbki kompozytów otrzymane zgodnie z wariantem A lub B poddawano badaniom metodą szerokokątowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (WAXS). Pomiary wykonywano w zakresie kąta  $2\theta = 10\text{--}30^\circ$  stosując promieniowanie miedziowe —  $\text{Cu}_\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$  i z krokiem zliczania  $0,04^\circ/3\text{s}$ . Rozdział maksimum dyfrakcyjnych przeprowadzano wykorzystując metodę Hindeleha i Johnsona [26] przy użyciu programu Rabeja [27].

Po rozdzieleniu maksimum wyznaczano udział postaci heksagonalnej iPP ( $k$ ) na podstawie wzoru zaproponowanego przez Turner-Jonesa i wspólnie [28].

$$k = \frac{I_{\beta 1}}{I_{\beta 1} + I_{\alpha 1} + I_{\alpha 2} + I_{\alpha 3}} \quad (1)$$

gdzie:  $I$  — intensywność maksimum dyfrakcyjnych pochodzących od poszczególnych płaszczyzn sieciowych, odpowiednio  $I_{\beta 1}$  — (300) faza  $\beta$ ,  $I_{\alpha 1}$  — (110) faza  $\alpha$ ,  $I_{\alpha 2}$  — (040) faza  $\alpha$  i  $I_{\alpha 3}$  — (130) faza  $\alpha$ .

Przedstawiane dalej dane dotyczące zawartości postaci heksagonalnej iPP są średnimi z wyników trzech pomiarów z zastosowaniem trzech różnych kształtek wtryskowych. Analizowano również z każdej szarży wytłaczania kilkanaście granulek wybranych losowo z porcji granulatu o ciężarze ok. 1 kg. Taka procedura miała na celu wyeliminowanie wpływu ewentualnego zróżnicowanego zdyspergowania włókien w matrycy polimerowej i uzyskanie uśrednionych wartości poszczególnych faz polimorficznych.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Modyfikacja chemiczna włókien

Proces merceryzacji przeprowadzono w celu usunięcia zewnętrznej warstwy włókna celulozowego — kutikuły. Taka obróbka powoduje „odsłonięcie” celulozy, w wyniku czego dyfuzja i przereagowanie z modyfikatorami chemicznymi są ułatwione. Jednym z efektów merceryzacji jest przemiana polimorficzna celulozy I w celulozę II [25], którą zaobserwowaliśmy również w toku naszych badań.

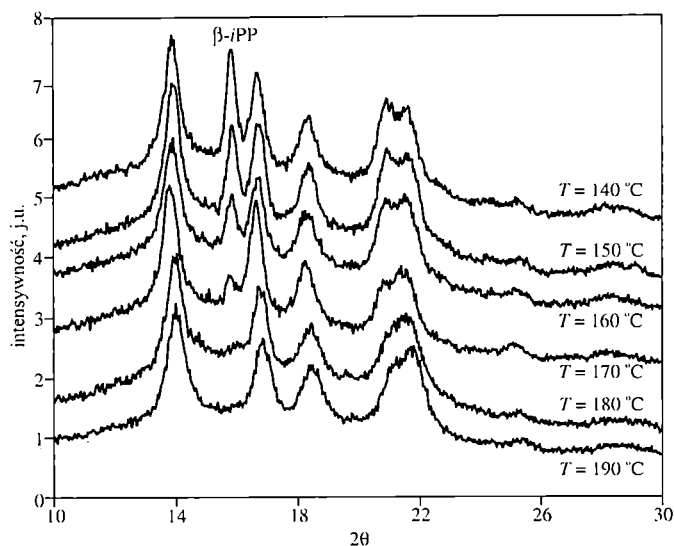
Analiza IR efektywności acetylowania jako metody modyfikacji wykazała, że intensywność pasma grup hydroksylowych celulozy nieco zmniejsza się w wyniku tej operacji, natomiast pojawia się nowe pasmo przy częstotliwości  $1725 \text{ cm}^{-1}$ , co jednoznacznie potwierdza obecność grup karbonylowych w próbce [10].

### Struktura kompozytów otrzymanych metodą wytłaczania

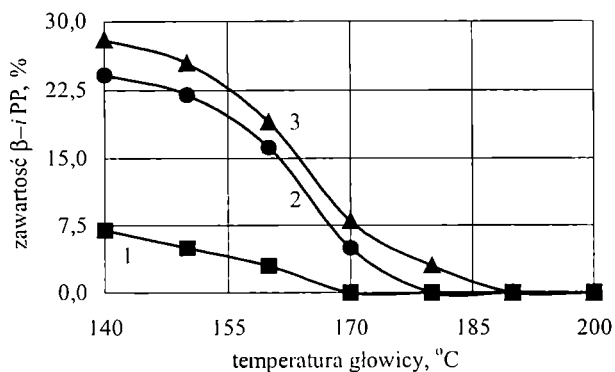
Na rentgenogramach (rys. 1) widać, że w przypadku obniżania temperatury głowicy  $<190^\circ\text{C}$  w fazie krystalicznej matrycy polipropylenowej oprócz odmiany jednoskośnej pojawia się odmiana  $\beta$ -iPP [maksimum dyfrakcyjne odpowiadające wartości  $2\theta = 16,2^\circ$ , refleks  $I_{\beta 1}$  (300)]. Intensywność tego maksimum wzrasta wraz z obniżaniem temperatury głowicy. Największy udział odmiany  $\beta$ -iPP (ok. 25—30 %) występuje w przedziale temperatury głowicy 140—150 °C.

Udział  $\beta$ -iPP zależy także od ilości włókien w kompozycie (rys. 2). Gdy kompozyt zawiera 10 % mas. niemodyfikowanych włókien lnianych, to następuje ok. 15-proc. wzrost udziału postaci heksagonalnej w porównaniu z kompozytami zawierającymi 5 % mas. włókien.

Zawartość postaci  $\beta$ -iPP w granulatach z włóknami modyfikowanymi bezwodnikiem kwasu octowego jest

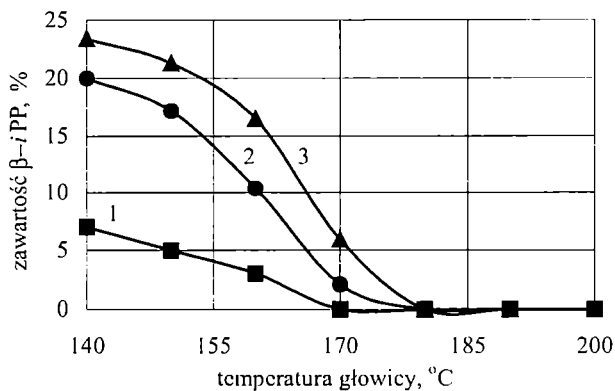


Rys. 1. Wpływ temperatury głowicy wylączarskiej na ocenianą metodą WAXS zawartość  $\beta$ -iPP w granulowanym kompozycie iPP + 10 % mas. niemodyfikowanych włókien lnianych  
Fig. 1. Effect of extrusion head temperature on ( $\beta$ -iPP) form part in granulated composite made of iPP + 10 wt. % of unmodified flax fibers, estimated using WAXS method



Rys. 2. Zależność udziału odmiany  $\beta$ -iPP w kompozytach z niemodyfikowanymi włóknami lnianymi od zawartości tych włókien i od temperatury głowicy; 1 — iPP czysty, 2 — iPP + 5 % mas. włókien, 3 — iPP + 10 % mas. włókien  
Fig. 2. Dependence of ( $\beta$ -iPP) form part in composites with unmodified flax fibers on the fibers content and on temperature of the head: 1 — pure iPP, 2 — iPP + 5 wt. % of fibers, 3 — iPP + 10 wt. % of fibers

o ok. 20 % mniejsza niż w układach z włóknami niemodyfikowanymi, chociaż przebiegi odpowiednich krzywych są podobne (rys. 3). Ponadto stwierdziliśmy, że w próbkach z włóknami modyfikowanymi postać  $\beta$ -iPP nie powstaje, gdy wartość temperatury głowicy wynosi  $>180$  °C, czyli w temperaturze o 10 °C niższej niż w przypadku wylączania kompozytów z włóknami surowymi. Należy dodać, że postać  $\beta$ -iPP obserwowaliśmy, aczkolwiek w niewielkiej ilości (do 7 %), również w granulatach iPP bez dodatku włókien, ale dopiero w przypadku zastosowania temperatury głowicy  $<170$  °C.



Rys. 3. Zależność udziału odmiany  $\beta$ -iPP w kompozytach z modyfikowanymi włóknami lnianymi od zawartości tych włókien i od temperatury głowicy; 1 — iPP czysty, 2 — iPP + 5 % mas. włókien, 3 — iPP + 10 % mas. włókien  
Fig. 3. Dependence of ( $\beta$ -iPP) form part in composites with modified flax fibers on the fibers content and on temperature of the head: 1 — pure iPP, 2 — iPP + 5 wt. % of fibers, 3 — iPP + 10 wt. % of fibers

Pojawienie się postaci  $\beta$  podczas przetwarzania iPP, można, jak już wspomnieliśmy, tłumaczyć ścinaniem lub innymi związanymi z warunkami przetworstwa czynnikami powodującymi tworzenie tej odmiany strukturalnej [8]. Zmienny, uzależniony od zawartości włókien, udział odmian polimorficznych polipropylenu wskazuje na to, że oprócz ścinania pochodzącego z oddziaływania tworzywo—elementy maszyny należy uwzględnić również specyficzne oddziaływania na granicy polimer—włókno.

Krystalizacja matrycy polipropylenowej w obecności włókien może być determinowana trzema czynnikami, mianowicie nukleacją heterogeniczną przy powierzchni włókien, naprężeniem ścinającym — stanowiącym skutek różnic rozszerzalności cieplnej ( $\gamma$ ) bądź przewodnictwa cieplnego ( $\lambda$ ) włókna i stopionej matrycy [29, 30] — oraz ścinaniem powodowanym przemieszczaniem się włókien [12]. Duże różnice wartości  $\gamma$  fazy stopionej iPP oraz WN ( $\gamma_{PPstop.} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,  $\gamma_{celuloza} = (2,0-7,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [31]) wskazują na możliwość wystąpienia lokalnych naprężeń ścinających na granicy faz. Pozwala to przypuszczać, że właśnie rozszerzalność jest istotnym czynnikiem wpływającym na ścinanie. Jednakże, wspomniane we wprowadzeniu wyniki badań modelowych [11, 12] wykazały, że podczas krystalizacji iPP w obecności włókien nieruchomych nie powstaje odmiana  $\beta$ -iPP. Natomiast powstawanie tej postaci, obok odmiany  $\alpha$ , ma miejsce jedynie wówczas, gdy włókna ln lub konopi przemieszczają się, a więc wywołują lokalne ścinanie na granicy faz. Dotyczy to zarówno włókien surowych, jak i modyfikowanych chemicznie. Zatem wykluczony jest udział naprężeń ścinających wynikających z różnic wartości rozszerzalności cieplnej  $\alpha$  jako czynnika stymulującego tworzenie się odmiany  $\beta$ .

Powyższe obserwacje upoważniają do wniosku, że przyczyną zwiększenia udziału postaci  $\beta$  w procesie wy-

tlaczania kompozytów może być lokalne ścinanie na granicy faz, spowodowane odmiennymi wartościami szybkości przemieszczania się włókienek względem stopionej masy matrycy. Różnice tych szybkości prawdopodobnie są niewielkie, ponieważ nie powodują aglomeracji włókien w matrycy. Także wartości  $k$  wynoszące maksymalnie 7 % w odniesieniu do czystego PP i 28 % w przypadku kompozytów potwierdzają wyraźny wpływ włókien na zawartość postaci  $\beta$ .

Obserwowana większa zawartość postaci  $\beta$  w przypadku stosowania niższej temperatury głowicy wytłaczarki jest zgodna z wynikami badań modelowych, w których stwierdziliśmy, że im niższa temperatura przemieszczania się włókien, tym więcej powstaje odmiany  $\beta$ -iPP. Tę zależność, zgodnie z hipotezą podaną we wprowadzeniu, tłumaczyć można zmniejszeniem ruchliwości łańcuchów PP, co w danych warunkach nie sprzyja tworzeniu odmiany jednoskośnej ( $\alpha$ ).

Należy podkreślić, że powyższa propozycja wyjaśniająca powstawanie dwu postaci strukturalnych podczas wytwarzania kompozytów z włóknami naturalnymi nie jest w sprzeczności z wspomnianym wcześniej mechanizmem proponowanym przez Vargę i współpracowników [15], ale stanowi raczej jej uzupełnienie wskazujące na możliwy sposób tworzenia się warstw odmiany  $\alpha$  przy powierzchni znajdujących się w ruchu włókien.

### Struktura nadcząsteczkowa wtrysniętych kompozytów

Kompozyty otrzymane w wyniku wtryskiwania do formy o niższej temperaturze charakteryzują się większą zawartością  $\beta$ -iPP w przypadku układów zarówno z 5-proc., jak i 10-proc. zawartością włókien (tabela 2). Podobną zależność w funkcji temperatury zaobserwowaliśmy również we wcześniej opisanym procesie wytłaczania. Zmienna zawartość postaci  $\beta$  w procesie wtryskiwania w zależności od ilości i rodzaju włókna świadczy także o występowaniu lokalnego ścinania na granicy włókno—matryca polipropylenowa.

**T a b e l a 2.** Wpływ temperatury formy wtryskowej oraz zawartości i modyfikacji włókien na udział odmiany  $\beta$ -iPP w kompozytach iPP/WN otrzymanych metodą wtryskiwania

**T a b l e 2.** Effects of temperature of injection mold as well as of fibers' content and modification on part of ( $\beta$ -iPP) form in iPP/WN composites

Zawartość i rodzaj WN w kompozycie*)	Zawartość $\beta$ -iPP, %	
	temp. formy 30 °C	temp. formy 45 °C
5 % niemod.	21	16
5 % modyf.	17	11
10 % niemod.	27	24
10 % modyf.	18	11
0 %	14	3

\*) niemod. = włókno niemodyfikowane, modyf. = włókno modyfikowane bezwodnikiem kwasu octowego.

Należy dodać, że wtryskiwanie czystego iPP również powoduje powstawanie postaci  $\beta$ -iPP, ale jej zawartość jest mniejsza niż w kompozytach, co znowu dowodzi roli włókien w formowaniu struktury nadcząsteczkowej matrycy polipropylenowej.

Interesujące jest także to, że w przypadku kompozytów z włóknami modyfikowanymi wtryskiwanymi do formy o temp. 30 °C lub 45 °C zawartość włókien nie wywiera wpływu na udział generowanej postaci  $\beta$ -iPP (17 % i 18 % w temp. 30 °C oraz 11 % i 11 % w temp. 45 °C).

### WNIOSKI

Wyniki badań struktury nadcząsteczkowej kompozytów iPP + włókna lniane przetwarzanych w różnych warunkach pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

— Obecność włókien lnianych w kompozytach wpływa na tworzenie odmiany strukturalnej  $\beta$  obok odmiany  $\alpha$ -iPP w procesie zarówno wytłaczania, jak i wtryskiwania.

— Oprócz udziału włókien w kompozycie o zawartości  $\beta$ -iPP decyduje temperatura głowicy w procesie wytłaczania oraz temperatura formy w procesie wtryskiwania. Im niższa temperatura głowicy lub formy, tym więcej powstaje  $\beta$ -iPP.

— Modyfikacja chemiczna włókien za pomocą bezwodnika kwasu octowego powoduje zmniejszenie zawartości odmiany  $\beta$ -iPP.

— Porównanie wyników zawartych w niniejszej pracy z wcześniejszymi badaniami modelowymi wskazuje na to, iż powodem zwiększonej zawartości odmiany  $\beta$  mogą być dodatkowe efekty ścinania na granicy włókno—iPP jako skutek różnic szybkości przemieszczania się składników w procesie krystalizacji polipropylenu. Wyjaśnienie to nie jest ściśle, ponieważ trudno bezpośrednio przenieść wyniki badań modelowych na warunki technologiczne. To wytłumaczenie, w pewnym sensie hipotetyczne, wymaga dodatkowych badań polegających na bezpośrednich pomiarach szybkości przemieszczania się składników podczas wytłaczania.

Badania nasze wykazały więc, że wytwarzanie i przetwarzanie kompozytów iPP/WN wymaga precyzyjnego ustalenia parametrów przetwórczych, zwłaszcza temperatury głowicy i formy wtryskowej. Wartości tej temperatury warunkują kształtowanie struktury nadcząsteczkowej matrycy polipropylenowej, co wywiera istotny wpływ na właściwości wyrobu.

*Niniejsza praca była w części finansowana z grantu KBN — 7T 08E 068 18.*

### LITERATURA

1. Simon J., Muller H. P., Koch R., Muller V.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, 59, 107.

2. Błędzki A. K., Gassan J.: *Prog. Polym. Sci.* 1999, **24**, 221.
3. Joly C., Kofman M., Gauthier R.: *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* 1996, **12**, 1981.
4. Garbarczyk J., Kozłowski R., Mańkowski J., Helwig M., Paukszta D., Borysiak S.: *Nat. Fibres* 2001, **45**.
5. Gauthier R., Joly C., Coupas A. C., Gauthier H., Escoubes M.: *Polym. Compos.* 1998, **19**, 287.
6. Hon David N. S.: „Chemical Modification of Lignocellulosic Materials”, Clemson University, Południowa Karolina 1996.
7. Kuruvilla J., Sabu T., Pavithran C.: *Polymer* 1996, **37**, 5139.
8. Leugering H. J., Kirsch G.: *Angew. Makromol. Chem.* 1973, **33**, 17.
9. Garbarczyk J.: *Makromol. Chem.* 1985, **186**, 2145.
10. Borysiak S.: praca doktorska, Politechnika Poznańska 2000.
11. Garbarczyk J., Paukszta D., Borysiak S.: *J. Macromol. Sci. Phys.* 2002, **41**, 1267.
12. Garbarczyk J., Borysiak S.: *Int. J. Polym. Mater.* (w druku).
13. Lotz B.: *Polymer* 1998, **39**, 4561.
14. Forgacs P., Tolochko B. P., Sheronov M. A.: *Polym. Bull.* 1981, **6**, 127.
15. Varga J., Karger-Kocsis J.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1996, **34**, 657.
16. Natta G., Corradini P.: *Del Nuovo Cimento* 1960, **15**, nr 1, 40.
17. Wunderlich B.: „Macromolecular Physics”, Academic Press, Nowy Jork 1976.
18. Cohen Y., Saraf R. F.: *Polymer* 2001, **42**, 5865.
19. Geil P. H.: „Polymer Single Crystals”, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Nowy Jork—Londyn—Sydney.
20. Cho K., Saheb D. N., Choi J., Yang H.: *Polymer* 2002, **43**, 1407.
21. Varga J.: *J. Thermal Anal.* 1986, **31**, 165.
22. Devaux E., Chabert B.: *Polym. Commun.* 1991, **32**, 464.
23. Thomason J. L., Van Rooyen A. A.: *J. Mater. Sci.* 1992, **27**, 897.
24. Seki M., Thurman D. W., Oberhauser J. P., Kornfield J. A.: *Macromolecules* 2002, **35**, 2583.
25. Garbarczyk J., Borysiak S.: *Fibres Textiles East. Eur.* 2003, **11**, 104.
26. Hindeleh A. M., Johnson D. J.: *J. Phys. Appl. Phys.* 1971, **4**, 259.
27. Rabiej S.: *Eur. Polym. J.* 1991, **27**, 947.
28. Turner-Jones A., Aizlewood J. M., Beckett D. R.: *Makromol. Chem.* 1964, **75**, 134.
29. Cai Y., Petermann J., Wittich H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **65**, 67.
30. Thomason J. L., Van Rooyen A. A.: *J. Mater. Sci.* 1992, **27**, 897.

Otrzymano 8 XI 2002 r.  
Wersja skorygowana 25 II 2004 r.