

JÓZEF KOSZKUL

Politechnika Częstochowska

Instytut Obróbki Plastycznej Metali i Tworzyw Sztucznych

Al. Armii Krajowej 21, 42-200 Częstochowa

Badania stopnia krystaliczności tworzyw po wtryskiwaniu i wygrzewaniu^{*)}

A STUDY ON THE DEGREE OF CRYSTALLINITY OF THERMOPLASTICS AFTER INJECTION MOLDING AND ANNEALING

Summary — The degree of crystallinity (S_k) was determined in two partially crystalline thermoplastics, Polyacetal (POM) (Tarnoform 300) and polypropylene (PP) (Malen P, J-400) and in selected PP + filler systems. Injection molded test pieces, annealed or not, were examined by DTA, DSC and WAXS (Table 1). The S_k based on the entire mass of the system was found to be related to the nature of the filler used, especially when crystalline or amorphous. Neither DTA nor DSC affects the filler; therefore, the measurement gives the enthalpy of melting of the polymer itself. In WAXS, X-rays are diffracted or scattered also on filler molecules. For polymer + filler systems, neither DTA nor DSC is believed to be useful for determining the degree of crystallinity. Annealing of injection molded specimens affected S_k essentially.

Key words: polymer + filler systems, methods for determining the degree of crystallinity, annealing of injection-molded specimens, polyacetal, polypropylene.

Zdolnością do krystalizacji charakteryzują się polimery o regularnej liniowej budowie łańcucha lub zawierające grupy silnie polarne. Za polimery częściowo krystaliczne uważa się te, w których udział fazy krystalicznej jest większy od 10%; są one zatem mieszaniną dwóch faz — bezpostaciowej i krystalicznej. Miare zawartości fazy krystalicznej w polimerze stanowi stopień krystaliczności, określający ilościowy udział fazy krystalicznej w odniesieniu do całkowitej masy polimeru; na ogół nie przekracza on 95%.

Faza krystaliczna tworzy się w procesie krystalizacji, w ściśle określonych warunkach w odniesieniu do danego polimeru, i rozpoczyna się od utworzenia zarodków krystalizacji. Efektywność krystalizacji zależy m.in. od temperatury i szybkości ochładzania. Rozróżnia się krystalizację pierwotną i wtórną. W wyniku wygrzewania można uzyskać zwiększenie zawartości fazy krystalicznej.

Istnieje wiele metod pomiaru stopnia krystaliczności, np. densometryczna (pomiar gęstości), spektrofotometryczna w podczerwieni, metoda termicznej analizy różnicowej (DTA), różnicowej kalorymetrii skaningowej

(DSC) bądź też metoda rentgenowska (RTG) [1]. Każda z tych metod opiera się na innych podstawach fizycznych, dlatego trudno jest porównywać wyniki badań uzyskanych różnymi metodami.

Niniejsza praca przedstawia zestawienie uzyskanych przez autora niektórych wyników badań stopnia krystaliczności metodami DTA, DSC i RTG. Wyniki te dotyczą krajowych tworzyw termoplastycznych, mianowicie poliacetalu (Tarnoformu 300), polipropylenu (Malenu P, J-400) oraz układów polipropylen + napelniaz.

Celem prowadzonych badań było poznanie przebiegu przemian fazowych, określenie stopnia krystaliczności oraz zbadanie wpływu dodatkowej obróbki cieplnej (wygrzewania) na wartość stopnia krystaliczności w porównaniu z wartością uzyskaną bezpośrednio po wtryskiwaniu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i próbki

Do badań temperatury przemian i związanych z nimi efektów cieplnych metodą DTA zastosowano derywator graf Q-1500 firmy MOM (Węgry). Jako substancji odniesienia używano tlenku glinu wyprażonego w temp.

^{*)} Tekst wykładu wygłoszonego w ramach III Profesorskich Warsztatów Naukowych "Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych", Mielno, 2–6 czerwca 1998 r.

1000°C. Odważki tworzywa o masie 200 mg, w postaci drobnych wiórków z wyprasek, umieszczano w tyglu derywatografu; do drugiego tygla wprowadzano substancję odniesienia. Stosowano szybkość ogrzewania 2,5 deg/min, czas pomiaru wynosił 1200 s, zakres temperatury zaś do 500°C. Badania wykonywano w atmosferze powietrza.

Pomiary metodą DSC wykonywano aparatem DSC V4.0B Du Pont 2000 wyposażonym w komputer. Próbkę badanych tworzyw, w postaci wiórków z wyprasek, miały masę 3–7 mg, szybkość ogrzewania wynosiła 10 deg/min, oznaczenia wykonywano w atmosferze gazu obojętnego (azotu).

W badaniach rentgenograficznych stosowano metodę szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego WAXS. Użyto dyfraktografometru typu DRON-2 (Rosja).

Do badań poliacetalu (POM) stosowano promieniowanie $\text{CuK}\alpha$, a do badań polipropylenu (PP) — $\text{CoK}\alpha$. W obydwu przypadkach używano filtra z żelaza. Próbkę miały postać walca średnicy i wysokości 10 mm; były one wycinane z wyprasek.

Część wyprasek przed odcięciem wiórków do badań DTA i DSC lub wykonaniem próbek do badań RTG poddawano dodatkowej obróbce cieplnej — wygrzewaniu. PP i jego kompozyty wygrzewano w temp. 140°C, POM — w temp. 160°C. Są to wartości temperatury, w których szybkość krystalizacji wtórnej jest największa. Pozostałe warunki wygrzewania były następujące: szybkość ogrzewania 1 deg/min, czas wygrzewania 4 h, szybkość chłodzenia 0,5 deg/min. Wypraski wygrzewano w ultratermostacie. Próbkę POM były przy tym zanurzone w oleju turbinowym, natomiast PP wygrzewano w atmosferze powietrza [2–6].

Metodyka badań

Metoda DTA

Pole F wykresu DTA pomiędzy linią $\Delta T = f(T)$ a linią podstawową jest proporcjonalne do entalpii badanej przemiany ΔH [7]:

$$F = \int_{T_1}^{T_2} [\Delta T_{(T)} - \Delta T_{x(T)}] dt \quad (1)$$

gdzie: T_1 i T_2 — temperatura odpowiednio początku i końca przemiany, $\Delta T_{(T)}$ — linia DTA badanej próbki, $\Delta T_{x(T)}$ — linia podstawowa DTA.

Entalpię przemiany (topnienia) obliczano wg wzoru:

$$\Delta H = K \cdot \frac{F}{m} \quad (\text{w J/g}) \quad (2)$$

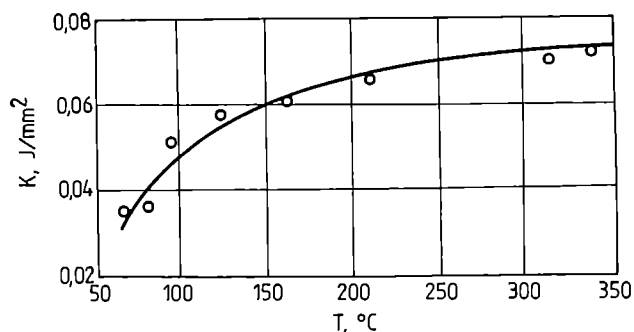
gdzie: m — masa próbki, g; K — współczynnik proporcjonalności (kalibracyjny), J/m^2 .

Współczynnik K obliczano wg wzoru:

$$K = \Delta H_w \frac{m_w}{F_w} \quad (\text{w J/mm}^2) \quad (3)$$

gdzie: ΔH_w — entalpia topnienia substancji wzorcowej, J/g ; m_w — masa próbki substancji wzorcowej, g; F_w — powierzchnia wykresu DTA (termogramu), mm^2 .

Współczynnik K jest funkcją temperatury, ale zależy też od czułości stosowanej aparatury oraz od szybkości ogrzewania i dlatego musi być wyznaczony w warunkach doświadczeń. Przykład wykresu funkcji $K = f(T)$ przedstawia rys. 1. W obszarze temperatury topnienia POM i PP w naszych warunkach doświadczeń współczynnik K wynosi $0,061 \text{ J/mm}^2$ [2].



Rys. 1. Zależność współczynnika K od temperatury T [2]

Fig. 1. Coefficient K in relation to temperature (T) [2]

Stopień krystaliczności (S_k) badanego tworzywa można obliczyć według wzoru:

$$S_k = \frac{\Delta H}{\Delta H_k} \cdot 100 \quad (\text{w \%}) \quad (4)$$

gdzie: ΔH — entalpia topnienia tworzywa badanego, ΔH_k — entalpia topnienia takiego samego tworzywa, lecz całkowicie krystalicznego.

Ponieważ brakuje polimeru całkowicie krystalicznego, wartość ΔH_k uzyskuje się zwykle przez ekstrapolację. W przypadku POM wynosi ona 246 J/g , a w przypadku PP 207 J/g [8–10].

Metoda DSC

Pole termogramu DSC jest wprost proporcjonalne do efektu cieplnego przemiany, a entalpię topnienia ΔH_p można obliczyć według wzoru:

$$\Delta H_p = \frac{A_p}{A_w} \cdot \frac{m_w}{m_p} \cdot \Delta H_w \quad (\text{w J/g}) \quad (5)$$

gdzie: A_p , A_w — pole efektu cieplnego odpowiednio badanej próbki i substancji wzorcowej (najczęściej indu); m_p , m_w — odpowiednio masa badanej próbki i substancji wzorcowej; ΔH_w — entalpia topnienia substancji wzorcowej.

Ponieważ aparat DSC był wyposażony w komputer, na termogramach otrzymywano obliczoną wartość entalpii topnienia oraz wartości temperatury.

Metoda WAXS

Krzywą rozkładu natężenia promieniowania rentgenowskiego rozproszonego na próbce należy rozdzielić na części składowe, przy czym sposób tego rozdziału może być dyskusyjny. Ogólnie biorąc, można przyjąć, że istnieją dwie główne metody rozdziału krzywej dyfrakcyjnej: metoda graficzna oraz metoda analityczna. W niniejszej pracy zastosowano obydwie metody, ale opisujemy szerzej metodę analityczną.

Istotę metody analitycznej stanowi odpowiednie postępowanie aproksymacyjne, które jest podobne do stosowanego we wcześniejszych pracach Guraty i współpr. [11], Hindeleha i Johnsona [12], Urbańczyka i Domagały [13] oraz Rabieja i Włochowicza [14].

Postępowanie to polega na zastąpieniu krzywej doświadczalnej przez najlepiej dopasowaną krzywą empiryczną, odpowiadającą równaniu:

$$I = \sum_{i=1}^k I_i + ax^3 + bx^2 + cx + d \quad (6)$$

gdzie: I_i — funkcja aproksymująca, opisująca zmianę natężenia promieniowania rentgenowskiego w funkcji kąta ugięcia w prążku dyfrakcyjnym oraz w promieniowaniu rozproszonym dyfuzyjnie; x — wartość kąta ugięcia; a, b, c, d — parametry wielomianu odcinającego tzw. promieniowanie tła; k — liczba prążków dyfrakcyjnych i promieniowanie rozproszone dyfuzyjnie.

Każdy prążek dyfrakcyjny i promieniowanie rozproszone dyfuzyjnie są opisane odpowiadającą im funkcją I_i . Funkcja I_i może być wyrażona różnymi wzorami. Na podstawie analizy literatury i prób własnych przyjęliśmy następujący wzór:

$$I_i = A(1-g) \left[1 + 2 \frac{(x-p)^2}{w^2} \right]^{-1} + gA \exp \left[-\frac{(x-p)^2}{w^2} \right] \quad (7)$$

gdzie: A — wartość maksimum krzywej składowej (prążka dyfrakcyjnego lub promieniowania rozproszonego dyfuzyjnie), p — położenie kątowe maksimum krzywej składowej, w — szerokość połowikowa krzywej składowej, g — współczynnik określający charakter krzywej promieniowania (w przypadku rozkładu Gaussa $g = 1$, a w przypadku rozkładu Cauchy'ego $g = 0$).

Na podstawie badań własnych przyjęliśmy $g = 0,5$, gdyż z tą właśnie wartością współczynnika g nastąpiło wg naszej oceny stosunkowo najlepsze dopasowanie funkcji empirycznej do wartości doświadczalnych. Wzór (7) różni się od wzorów podanych w literaturze [11–14].

Aproksymacja krzywej doświadczalnej F przez krzywą empiryczną E odbywa się na drodze minimalizowania sumy (S) kwadratów różnic wartości doświadczalnych i empirycznych wg wzoru:

$$S = \sum_{i=1}^n (F - E)^2 \quad (8)$$

gdzie: n — liczba rozpatrywanych wartości kątów ugięcia (zwykle w odniesieniu do $x = 1^\circ$ wykonuje się 5 pomiarów).

Minimalizacja funkcji S odbywa się za pomocą komputera numeryczną metodą bezróżniczkowej aproksymacji krzywych, z doбором w kolejnych iteracjach odpowiednich wartości parametrów A, p, w .

Wynik końcowy postępowania aproksymacyjnego stanowi zbiór krzywych empirycznych rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego dyfuzyjnie. Krzywe te dają podstawę do obliczenia stopnia krystaliczności lub udziału poszczególnych fazy w strukturze tworzywa.

Do obliczenia stopnia krystaliczności S_k przyjęliśmy wzór podany przez Wunderlicha [8]:

$$S_k = \frac{I_k}{I_k + K_x I_a} \cdot 100 \quad (\text{w } \%) \quad (9)$$

gdzie: I_k, I_a — scałkowane natężenie promieniowania rozproszonego w określonym zakresie kątowym, odpowiednio przez fazę krystaliczną i bezpostaciową; K_x — współczynnik proporcjonalności — stała wzorcowania.

Sposób obliczenia współczynnika K_x został przedstawiony w pracy [15]. Podano tam też wartości współczynnika K_x POM (politrioksanu). Natomiast w odniesieniu do PP wartość K_x przyjęto wg Rulanda [8, 16]; wynosi ona 0,98–1 i dotyczy przedziału kątowego 6 – 38° . Jest to wartość średnia, gdyż w przypadku każdego prążka dyfrakcyjnego fazy krystalicznej ma inną wartość.

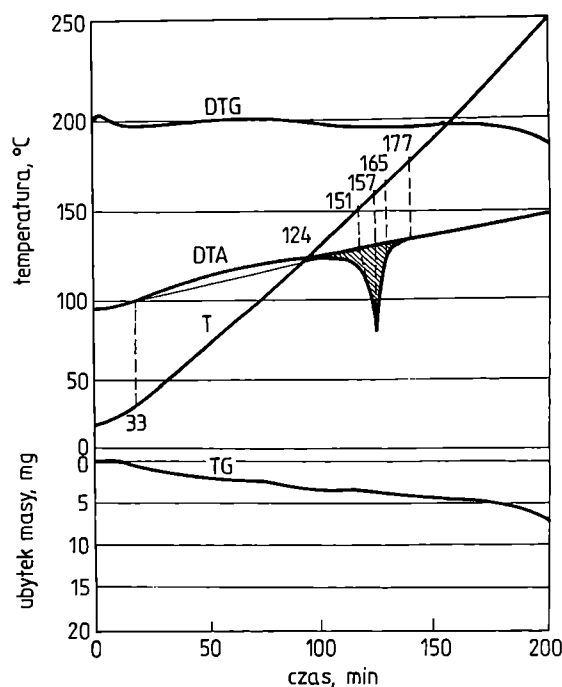
Na podstawie przedstawionej metodyki postępowania opracowano program komputerowy, który umożliwia obliczenie wyników badań metodą RTG.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Badania metodą DTA

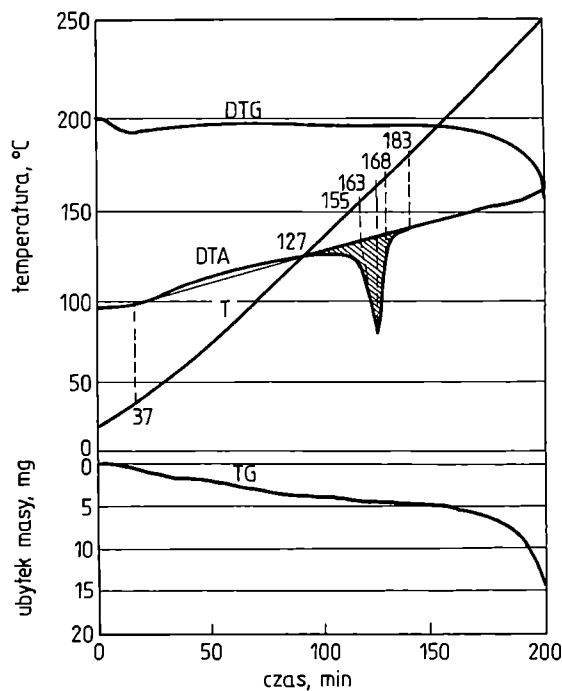
Badania metodą DTA wykazały, że podczas nagrzewania próbek wtryskiwanych z POM (Tarnoformu 300) występuje niewielki efekt egzotermiczny i duży efekt endotermiczny (rys. 2). Efekt egzotermiczny obserwuje się w przedziale temp. 33 – 124°C , natomiast efekt endotermiczny, który określa entalpię topnienia fazy krystalicznej — w przedziale 124 – 177°C . Podczas ogrzewania próbek następuje niewielki ubytek ich masy, głównie na skutek parowania produktów częściowego rozkładu polimeru.

Rysunek 3 przedstawia termogram próbek z POM wtryskiwanych i poddanych następnie dodatkowemu wygrzewaniu. Przebieg termogramu jest podobny, występuje jedynie pewne przesunięcie zakresu temperatury efektów cieplnych i ich wartości. Efekt egzotermiczny przemieszcza się mianowicie do przedziału temperatury 37 – 127°C i ma mniejszą wartość, natomiast efekt endotermiczny występuje w przedziale tempera-



Rys. 2. Termogram DTA poliacetalu (Tarnoformu 300) — próbka wtryskiwana [3, 15]

Fig. 2. DTA thermogram of a (Tarnoform 300) polyacetal injection-molded test specimen [3, 15]

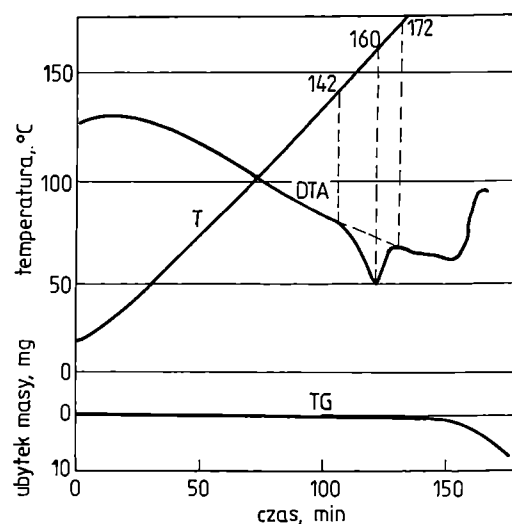


Rys. 3. Termogram DTA poliacetalu (Tarnoformu 300) po wtryskiwaniu i wygrzewaniu [3, 15]

Fig. 3. DTA thermogram of a (Tarnoform 300) polyacetal injection-molded and annealed test specimen [3, 15]

ture 127–183°C, przy czym jego wartość jest większa. Następuje również ubytek masy próbki.

Podobny przebieg i kształt ma termogram próbek wtryskiwanych z PP (rys. 4).



Rys. 4. Termogram DTA polipropylenu (próbka wtryskiwana) [6]

Fig. 4. DTA thermogram of a polypropylene injection-molded test specimen [6]

Na podstawie termogramów badanych tworzyw ustalono entalpię topnienia, a po uwzględnieniu entalpii topnienia odpowiedniego polimeru całkowicie krystalicznego obliczono stopień krystaliczności; średnie wartości S_k zawiera tabela 1.

Próbki wygrzewane charakteryzują się więc większym stopniem krystaliczności, co oznacza, że podczas wygrzewania dokonała się krystalizacja wtórna powodująca zwiększenie udziału fazy krystalicznej.

Statystyczna analiza wyników wykazała, że istnieją

T a b e l a 1. Zestawienie wyników obliczeń stopnia krystaliczności (S_k) na podstawie badań różnymi metodami

T a b l e 1. The degrees of crystallinity (S_k) evaluated by various methods

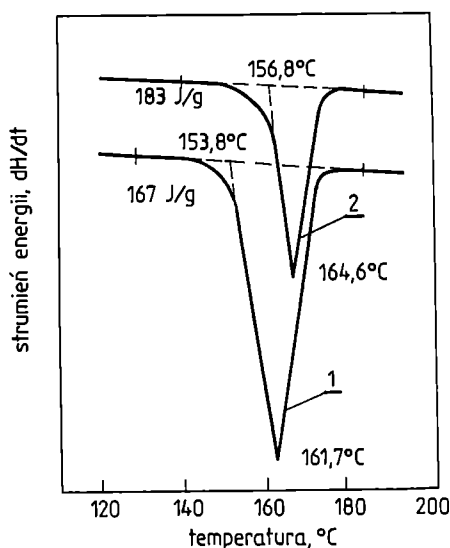
Rodzaj próbki i zmiana po wygrzewaniu	Średnia wartość S_k , %		
	DTA	DSC	WAXS
Poliacetal (Tarnoform 300)	59,4	66,0	71,3
Poliacetal po wygrzewaniu	71,2	75,0	85,1
Zmiana po wygrzewaniu, % wzgl.	+19,8	+13,6	+19,3
Polipropylen (Malen P, J-400)	39,6	43,0	61,0
Polipropylen po wygrzewaniu	44,7	49,5	70,5
Zmiana po wygrzewaniu, % wzgl.	+12,8	+15,1	+15,6
Polipropylen + 40% CaCO ₃	32,1	36,3	72,4
Polipropylen + 40% CaCO ₃ po wygrzewaniu	37,4	41,0	81,5
Zmiana po wygrzewaniu, % wzgl.	+16,5	+12,9	+12,6
Polipropylen + 20% sadzy Sakap 6	—	36,5	62,6
Polipropylen + 20% sadzy Sakap 6 po wygrzewaniu	—	39,6	68,4
Zmiana po wygrzewaniu, % wzgl.	—	+8,5	+9,3
Polipropylen + 30% wł. szkl.	—	35,1	44,2
Polipropylen + 30% wł. szkl. po wygrzewaniu	—	40,5	51,3
Zmiana po wygrzewaniu, % wzgl.	—	+15,3	+16,1

istotne różnice między rozkładem wartości stopnia krystaliczności tworzyw po wtryskiwaniu i dodatkowym wygrzewaniu.

Badania metodą DSC

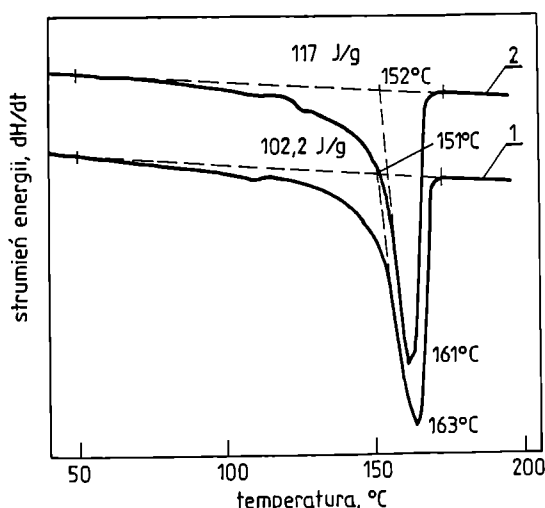
Przykładowe wyniki badań POM (Tarnoformu 300) przedstawia rys. 5, a PP rys. 6. Ogólny kształt termogramów DSC badanych tworzyw jest podobny, a różnice dotyczą głównie większej wartości efektu ciepl-

nego próbek wygrzewanych (krzywe 2). Efekt ten ma charakter endotermiczny. W przypadku POM efekt cieplny topnienia jest rejestrowany dopiero po przekroczeniu temperatury 130°C, a w przypadku PP już od temperatury powyżej 50°C. Zakończenie efektu topnienia POM występuje w temperaturze nieco wyższej od 180°C, a topnienia PP — w zakresie temp. 170–175°C. Za temperaturę topnienia przyjmuje się wartość odpo-



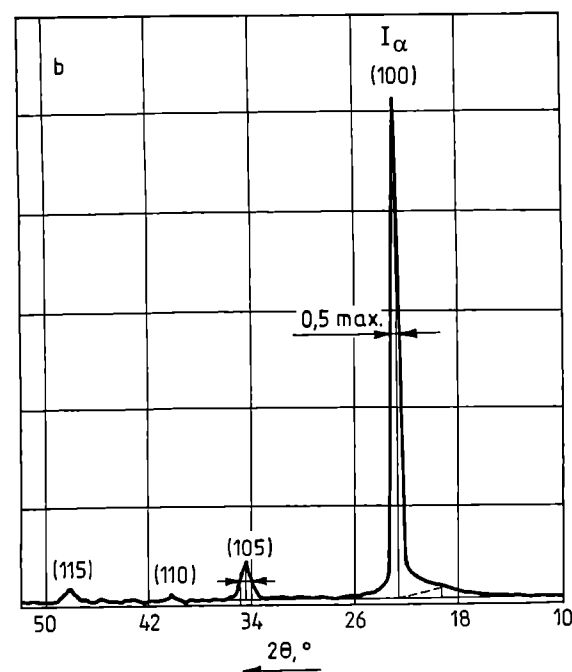
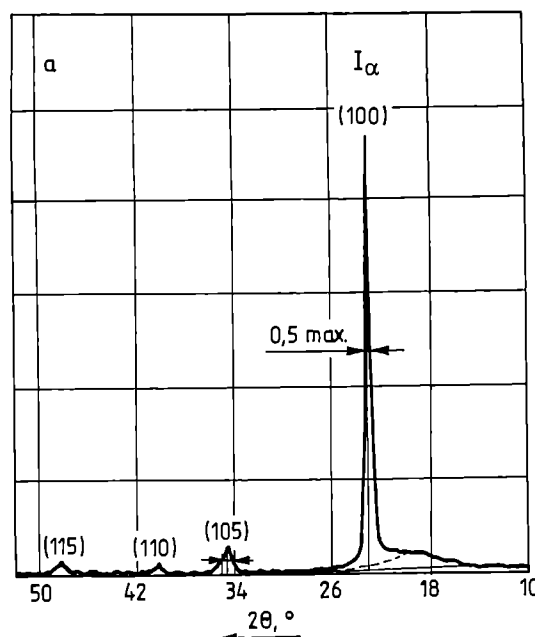
Rys. 5. Termogramy DSC poliacetalu (Tarnoformu 300): 1 — próbka po wtryskiwaniu, 2 — próbka wtryskiwana i wygrzewana [4]

Fig. 5. DSC thermograms of (Tarnoform 300) polyacetal test specimens: 1 — injection molded, 2 — injection-molded and annealed [4]



Rys. 6. Termogramy DSC polipropylenu J-400: 1 — próbka po wtryskiwaniu, 2 — próbka wtryskiwana i wygrzewana [5]

Fig. 6. DSC thermograms of (Malen P, J-400) polypropylene test specimens: 1 — injection molded, 2 — injection-molded and annealed [5]



Rys. 7. Dyfraktogramy rentgenowskie poliacetalu (Tarnoformu 300): a) próbki wtryskiwane, b) próbki wtryskiwane i wygrzewane [15]

Fig. 7. X-ray diffractograms of (Tarnoform 300) polyacetal test specimens: (a) injection molded, (b) injection-molded and annealed [15]

wiadającą maksimum efektu cieplnego. W rzeczywistości w tej temperaturze krystalizacja topi się z największą szybkością. Chcąc dokładnie odczytać temperaturę topnienia, należy wprowadzić poprawkę na opóźnienie cieplne [1].

Odchylenie standardowe pomiaru entalpii topnienia POM wynosi 1,83 J/g, a PP 2,1–2,6 J/g ($\alpha = 0,05$; $n = 5$). Dokładność pomiarów w warunkach badań wynosi 2–4%. Wartości stopnia krystaliczności obliczone na podstawie wyników badania metodą DSC również zawiera tabela 1.

Badania metodą WAXS

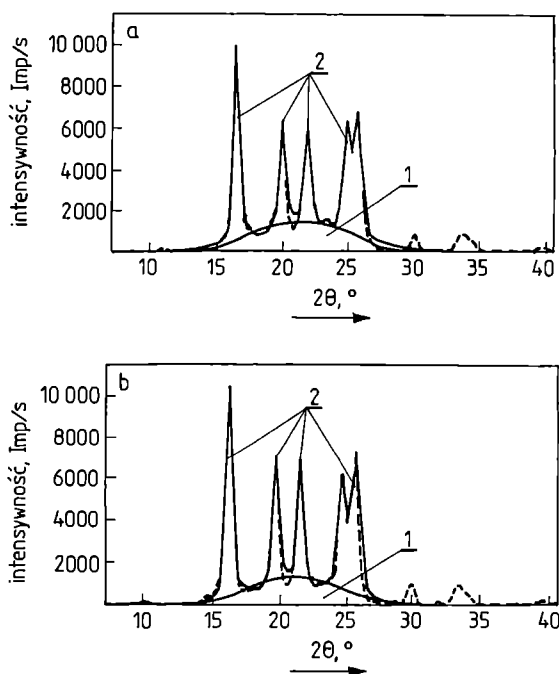
Rysunki 7–9 przedstawiają kolejno wybrane dyfraktogramy rentgenowskie WAXS POM, PP oraz PP z dodatkiem 40% CaCO_3 .

Do rozdzielania poszczególnych faz strukturalnych w przypadku POM zastosowano metodę graficzną [15, 17, 18], a PP — metodę analityczną. Jednakowe natężenie linii dyfrakcyjnych wskazuje, że badane próbki są drobno krystaliczne i niesteksturowane.

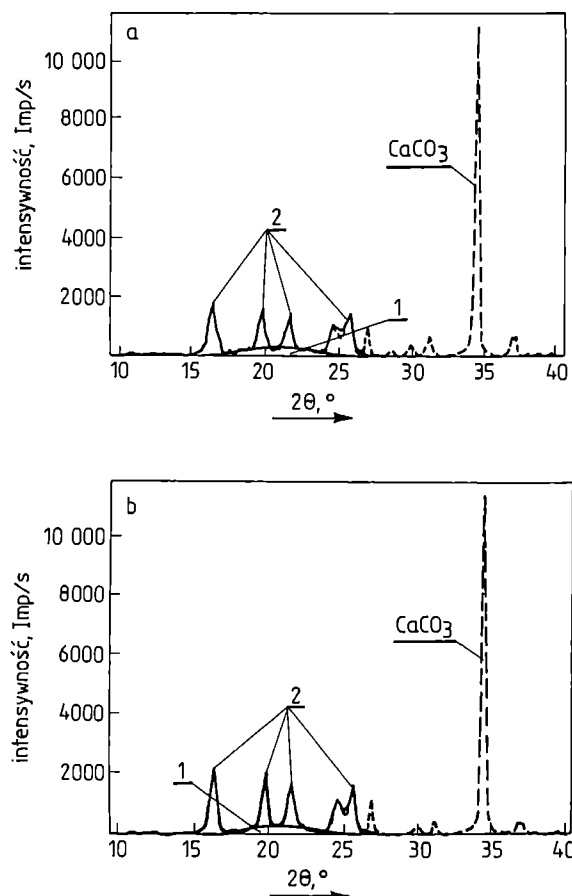
Na dyfraktogramach POM (rys. 7) jest widoczny mocny refleks fazy krystalicznej w płaszczyznach sieciowych (100) oraz słabe refleksy w płaszczyznach (105), (110) i (115). Widmo fazy bezpostaciowej ma kształt symetryczny względem wartości maksimum, odpowiadającej kątowi $2\theta = 19^\circ 12'$.

Dyfraktogramy PP i jego mieszanin z napelniającymi

są zbliżone, jedynie w przypadku próbek wygrzewanych występują większe wartości intensywności refleksów oraz niewielkie przesunięcia wartości kąta ugięcia 2θ w odniesieniu do niektórych refleksów. Maksyma widma fazy amorficznej PP oraz jego mieszanin z CaCO_3 i z sadzą odpowiadają kątowi $2\theta = 21^\circ$ (rys. 8 i 9), a układu PP + włókno szklane — kątowi $2\theta = 25^\circ$.



Rys. 8. Dyfraktogramy rentgenowskie polipropylenu J-400: a) próbki wtryskiwane, b) próbki wtryskiwane i wygrzewane; 1 — faza bezpostaciowa, 2 — faza krystaliczna [6]
Fig. 8. X-ray diffractograms of (Malen P, J-400) polypropylene test specimens: (a) injection molded, (b) injection-molded and annealed; 1 — amorphous phase, 2 — crystal phase



Rys. 9. Dyfraktogramy rentgenowskie układu PP + 40% CaCO_3 : a) próbki wtryskiwane, b) próbki wtryskiwane i wygrzewane; 1 — faza bezpostaciowa, 2 — faza krystaliczna [6]
Fig. 9. X-ray diffractograms of PP + 40% CaCO_3 composite test specimens: (a) injection molded, (b) injection-molded and annealed; 1 — amorphous phase, 2 — crystal phase

Przesunięcie to jest spowodowane głównie dużym udziałem materiału bezpostaciowego, jakim jest włókno szklane, w strukturze materiału. Wywiera to wpływ na wartość refleksów fazy krystalicznej PP stanowiącego podstawę układu. Ponadto na rys. 9 jest widoczny bardzo mocny refleks CaCO_3 , będącego substancją krystaliczną i w omawianym przypadku rozdrobioną, o cząstkach nie większych niż 1 μm . Wobec tego refleksu silne refleksy PP są znacznie osłabione.

W przypadku PP, silne refleksy promieniowania odbitego odpowiadają kątowi ugięcia $2\theta = 16,40^\circ$; $19,80^\circ$; $21,60^\circ$; $24,80^\circ$ i $25,60^\circ$; odpowiada to płaszczyznom sieciowym (hkl) — (110), (040), (130), ($\bar{1}$ 31) i (041). Próbki

wygrzewane wykazują podobny układ refleksów, ale są one silniejsze.

Wartości stopnia krystaliczności obliczone na podstawie wyników badania metodą WAXS są także zestawione w tabeli 1.

Zawarte w tabeli 1 wartości S_k obliczone różnymi metodami odnoszą się do masy całej próbki (polimer lub kompozyt). W przypadku pomiaru metodami DTA i DSC dotyczą one jednak wyłącznie polimeru, gdyż napelniać w warunkach badania nie ulega przemianie. Natomiast w metodzie WAXS odbicie promieniowania następuje od całej masy (powierzchni) próbki, zatem stopień krystaliczności dotyczy całego układu. Intensywność refleksów w istotny sposób zależy od rodzaju napelnacza. Na przykład napelniać w postaci substancji krystalicznej (CaCO_3) powoduje zwiększenie intensywności, a napelniać w postaci substancji bezpostaciowej (włókno szklane) — zmniejszenie; wpływa to na obliczoną wartość stopnia krystaliczności. Na zwiększenie zawartości fazy krystalicznej w układzie PP + CaCO_3 wpływają też korzystnie drobne cząstki napelnacza, które mogą być zarodkami krystalizacji.

W zależności od metody pomiaru uzyskuje się więc rozmaite wartości S_k , gdyż są one oparte na różnych założeniach fizycznych; nie można zatem bezpośrednio wnioskować, która z prezentowanych metod jest lepsza. Dlatego należy każdorazowo ocenić przydatność danej metody w odniesieniu do celu badań. Ogólnie biorąc, można zauważyć, że metod DTA i DSC nie powinno się stosować do badania stopnia krystaliczności układów polimer + napelniać (kompozytów).

PODSUMOWANIE

Do określenia wartości stopnia krystaliczności polimerów można stosować różne metody, zwłaszcza opisane w niniejszej pracy. Stopień krystaliczności polimerów i ich mieszanin z napelniającami może osiągać 95% (w omówionych tu badaniach nie uzyskaliśmy takiego poziomu), a jego wartość zależy od metody pomiaru. W przypadku układów polimer + napelniać obserwuje się mniejszą wartość S_k odniesioną do całego układu wówczas, gdy stosuje się metodę pomiaru opartą na entalpii topnienia (DTA, DSC). Natomiast metoda rentgenograficzna WAXS — oparta na pomiarze intensywności refleksów odbitych od płaszczyzn sieciowych (hkl) — prawidłowo, zdaniem autora, określa wartość stopnia krystaliczności takich układów.

W wyniku wygrzewania następuje na ogół zwiększenie stopnia krystaliczności polimerów krystalicznych i ich kompozytów. Wygrzewanie polimerów krystalicznych i ich kompozytów należy prowadzić w temperaturze zbliżonej do zakresu temperatury maksymalnej szybkości krystalizacji wtórnej. W przypadku PP jest to temperatura około 140°C , a POM 160°C . Istotna jest też mała szybkość chłodzenia i stosunkowo długi czas wygrzewania.

LITERATURA

1. Przygocki W.: "Metody fizyczne badań polimerów", PWN, Warszawa 1990.
2. Koszkuł J.: *Polimery* 1992, 37, 408.
3. Koszkuł J.: *J. Thermal. Anal.* 1992, 38, 2311.
4. Koszkuł J.: *Polimery* 1995, 40, 597.
5. Koszkuł J.: "Krystaliczność i struktura kompozytów polipropylenu", *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej* nr 136, 1995. *Chemia*, 13, str. 11—31.
6. Koszkuł J.: "Polipropylen i jego kompozyty", Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1997.
7. Schultze D.: "Termiczna analiza różnicowa", PWN, Warszawa 1974.
8. Wunderlich B.: "Macromolecular Physics", t. I, Academic Press, Nowy Jork 1973.
9. Wunderlich B.: "Thermal Analysis", Academic Press, Nowy Jork 1990.
10. Van Krevelen D. W.: "Properties of Polymers — Correlation with Chemical Structure", Elsevier Publishing Company, Nowy Jork 1972.
11. Gurato G., Fichera A., Grandi F. Z., Zanetti R., Canal P.: *Makromol. Chemie* 1974, 175, 953.
12. Hindeleh A. M., Johnson D. J.: *Polymer* 1978, 19, 27.
13. Urbańczyk G. W., Domagała R.: *Polimery* 1980, 25, 393.
14. Rabiej S., Włochowicz A.: *Polimery* 1992, 37, 8.
15. Koszkuł J.: "Wpływ obróbki cieplnej na strukturę oraz wybrane właściwości fizyczne poliamidu 6 i politriksanu", *Zeszyty Nauk. Polit. Częstochowskiej. Mechanika*, nr 21, 1985.
16. Ruland W.: *Acta Cryst.* 1961, 14, 1180.
17. Koszkuł J.: *Arch. Nauki Mat.* 1988, 9, nr 2, 115.
18. Koszkuł J.: *Arch. Nauki Mat.* 1989, 10, nr 1—2, 55