

Monika MARGOL<sup>1)</sup>, Dariusz KWIATKOWSKI<sup>1)</sup>, Anna WACOWSKA<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Instytut Technologii Mechanicznych, Zakład Przetwórstwa Polimerów, al. Armii Krajowej 19c, 42-201 Częstochowa; e-mail: margol@ipp.pcz.pl

<sup>2)</sup> Politechnika Częstochowska, Wydział Zarządzania, Instytut Marketingu, al. Armii Krajowej 19b, 42-201 Częstochowa

## Badania właściwości mikrostrukturalnych oraz analiza struktury nadcząsteczkowej przędzy filtracyjnej na bazie syntetycznych polimerów włóknotwórczych

**Streszczenie:** W artykule dokonano analizy mikrostruktury oraz wyznaczono procentową zawartość struktury krystalicznej ( $S_k$ ) dla przędzy wykonanej z mieszaniny PP/PE mającej zastosowanie do produkcji tkanin filtracyjnych. Badania przeprowadzono przy użyciu elektronowej mikroskopii scanningowej oraz dyfraktometrii rentgenowskiej XRD. Opisano technologię wytwarzania materiału badawczego – przędzenia ze stopionej masy polimeru.

**Słowa kluczowe:** mikrostruktura, krystaliczność, przędza syntetyczna, filtracja

TESTING OF MICROSTRUCTURAL AND ANALYSIS OF THE STRUCTURE OF SUPERMOLECULAR YARN FILTER BASED ON SYNTHETIC FIBER-FORMING POLYMERS

**Abstract:** This article analyzes the microstructure and determination of the percentage of crystalline structure ( $S_k$ ) for a yarn made of a mixture of PP / PE applicable to the production of filter fabrics. Studies were conducted using electron microscopy and X-ray diffractometry scanningowej XRD. Described manufacturing technology research material - spinning the molten polymer.

**Keywords:** microstructure, crystallinity, synthetic yarn, filtration

### WSTĘP

W ostatnich latach obserwuje się znaczny rozwój technologii produkcji materiałów filtracyjnych. Obok włókien i mat filtracyjnych, pełnią one główną rolę w filtracji wszelkiego rodzaju mediów, występują tkaniny filtracyjne [1–4]. Tkaniny filtracyjne zbudowane są z przędzy mono lub multifilamentowej (rys. 1).

W tego typu tkaninach filamenty biegnące równoległe obok siebie są razem lekko skręcane (rys. 2).

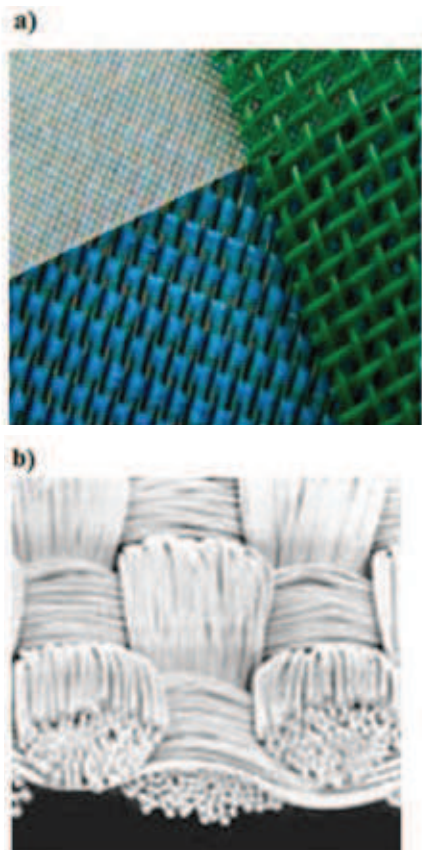
Przędza to wyrób włókienniczy o strukturze ciągłej. Ilość pasm włókien zależy od gęstości liniowej pożądanej przędzy. Pierwsze włókna

polipropylenowe wynaleziono w 1960 roku. Był to okres ogromnego rozwoju włókien syntetycznych, stały się one produktem konkurencyjnym dla włókien poliamidowych, poliestrowych i poliakrylonitrylowych. Ich zaletą jest to, że zaliczane są do najtańszych włókien syntetycznych [7, 8].

Dzięki takim właściwościom jak: bardzo dobra higroskopijność (0,01%), wysoka elastyczność, duża wytrzymałość i duże wydłużenie oraz odporność na ścieranie, działanie związków chemicznych i mikroorganizmów – przędza polipropylenowa znalazła zastosowanie w sektorze produkcji wyrobów filtracyjnych [7, 9, 10]. Wytwarzana jest technologią przędzenia ze stopionej masy polimeru. Proces

składa się z następujących etapów: stapanie tworzywa polimerowego, przepływ stopionego tworzywa przez dyszę przedzalniczą, wyciągnięcie strumienia plastycznego jeszcze włókna, połączenie włókien w jedną całość

tworzącą przędzę – dzięki wałkom i naniesionej substancji preparującej, przejście zestalonej przędzy przez wałki rozciągające i stabilizujące do szpuli odbierającej oraz zwinięcie przędzy na szpuli odbierającej (rys. 3) [11].



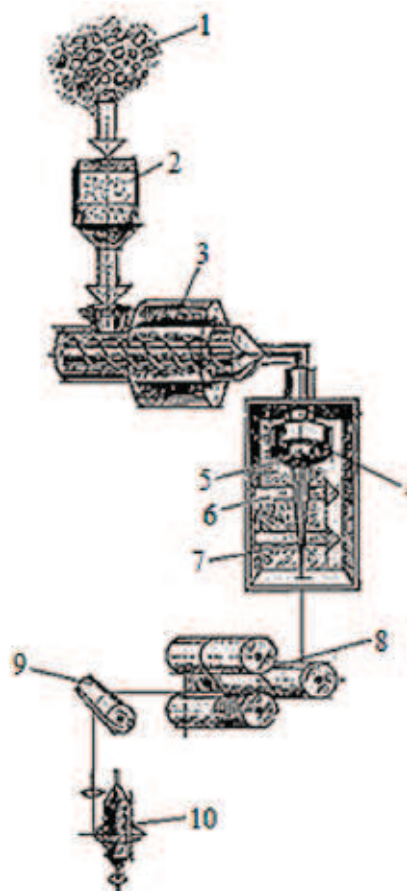
Rys. 1. Widok ogólny tkanin na bazie przędzy mono- i multiflamentowej [5, 6]

Fig. 1. General view of fabric-based mono- and multifilament yarn [5, 6]



Rys. 2. Struktura przędzy filtracyjnej skręconej – widok wzdłużny [opracowanie własne]

Fig. 2. The structure of twisted yarn filter – longitudinal view [own elaboration]



Rys. 3. Schemat technologicznego procesu przędzenia włókien polimerowych: 1 – granulaty polimerowy, 2 – lej zasypowy, 3 – układ uplastyczniający ślimakowy przedzalarki, 4 – głowica przedzalnicza, 5 – filiera, 6 – nawiew zimnego powietrza, 7 – komora przedzalnicza, 8 – zestalone włókna na wałkach kalandrujących i stabilizujących, 9 – wałek odbierający, 10 – szpula odbierająca (nawijarka) (opracowano na podstawie 11)

Fig. 3. Diagram of the technological process of spinning polymer fibers: 1 – polymer granulate, 2 – hopper, 3 – system plasticizing screw spinner, 4 – head spinning, 5 – spinneret, 6 – supply of cold air, 7 – spinning chamber, 8 – solidified fibers on the rollers calender and stabilizing, 9 – roller receiving, 10 – receiving reel (winder) (developed on the basis of 11)

Polipropylenowa przędza do zastosowań filtracyjnych – ze względu na swój charakter semikrystaliczny i regularną budowę łańcucha – wykazuje zdolność do krystalizacji w stanie stałym. W rzeczywistości stanowi ona układ dwufazowy, gdzie udział fazy krystalicznej znacząco przewyższa udział fazy amorficznej [13–15].

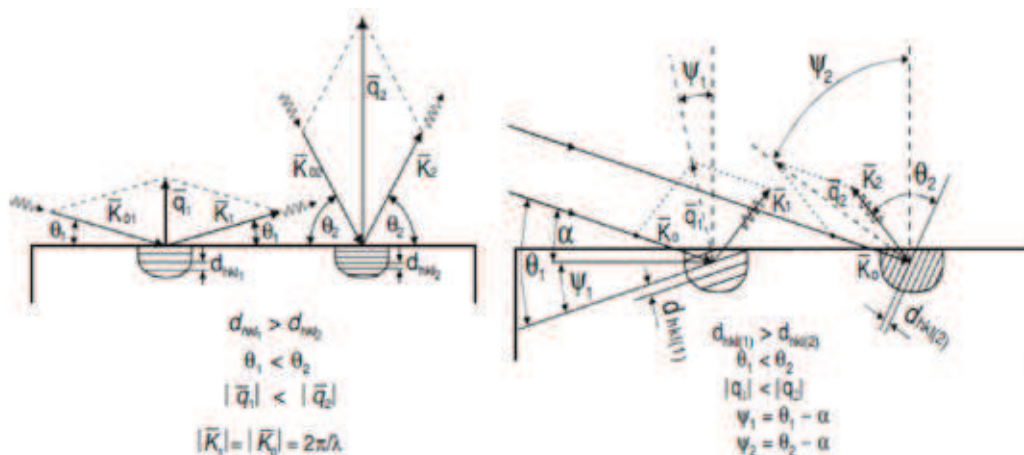
Stożek krystaliczności będący miarą uporządkowania struktury krystalicznej można oznaczać różnymi metodami fizykochemicznymi, m.in. na podstawie widm dyfrakcji rentgenowskiej [16, 17].

W procesach przetworstwa tworzyw polimerowych poprzez określenie stopnia krystaliczności uzyskać można wiele informacji na temat właściwości danego polimeru. Właściwości mechaniczne tworzyw polimerowych są ściśle powiązane ze stopniem krystalicz-

ności. Jest to szczególnie istotne w wynikach badań wytrzymałościowych, które ukazują, że wraz ze wzrostem stopnia krystaliczności rośnie wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie materiału.

### PODSTAWY DYFRAKTOMETRII RENTGENOWSKIEJ

Jedną z najważniejszych i być może najstarszych metod badania struktury kryształów i ciał stałych o różnym stopniu uporządkowania jest dyfrakcja rentgenowska. W metodzie tej wykorzystuje się promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali ok. 0,1 nm, które padając na badany materiał ulega ugięciu na płaszczyznach sieci krystalicznej (rys. 4).



Rys. 4. Schemat dyfrakcji w symetrycznej geometrii Bragga – Brentana (wektor dyfrakcji  $\vec{q}$  ( $|\vec{q}| \approx 1/d$ ) jest prostopadły do płaszczyzn uginających  $\{hkl\}$  i do powierzchni próbki) – po lewej. Schemat dyfrakcji w geometrii SKP w ujęciu wektorowym. Orientacja płaszczyzn uginających  $\{hkl\}$  i wektorów normalnych do płaszczyzn  $\{hkl\}$  w ziarnach polikryształu określona kątami  $\Psi_1$  i  $\Psi_2$  (po prawej) [16]

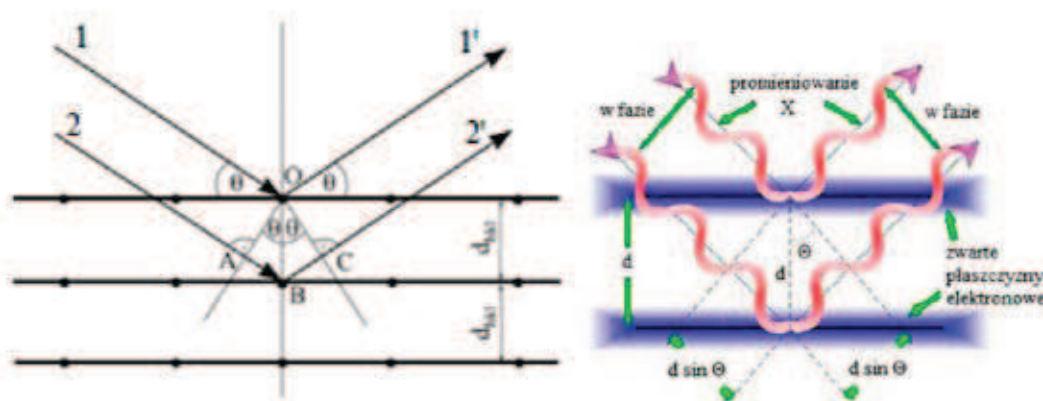
Fig. 4. Scheme symmetrical geometry of diffraction Bragg – Brentano (diffraction vector is perpendicular to the planes of deflecting  $\{hkl\}$ , and the surface of the sample) – to the left. diagram of diffraction SKP geometry in terms of vector. Orientation deflecting planes  $\{hkl\}$  and normal vectors to the planes  $\{hkl\}$  beams polycrystalline specified angles  $\Psi_1$  and  $\Psi_2$  (right) [16]

Wykorzystuje się do tego celu prawo Bragga określone równaniem (1) i przedstawione na rysunku 5:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

gdzie:

- n – rząd interferencyjny (różnica dróg optycznych promieni X),
- $\lambda$  – długość fali monochromatycznego promieniowania X,
- d – odległość płaszczyzn krystalograficznych, na których zachodzi dyfrakcja,
- $\Theta$  – kąt odbłyску (kąt między promieniowaniem ugiętym a płaszczyznami odbijającymi).



Rys. 5. Schemat graficzny wyprowadzenia prawa Bragga: 1, 2 – promienie padające na poszczególne warstwy, 1', 2' – promienie odbite od poszczególnych warstw,  $\Theta$  – kąt odbłyску,  $2\Theta$  – kąt ugięcia [16]

Fig. 5. Graphical representation of the output Bragg law: 1, 2 – rays falling on the individual layers, 1', 2' – the rays reflected from the various layers,  $\Theta$  – angle of the high light,  $2\Theta$  – deflection angle [16]

Pierwsze badania dyfrakcji rentgenowskiej na polimerach określające stopień uporządkowania struktury przeprowadził Wünderlich wyprowadzając wzór na procentową zawartość struktury krystalicznej (równanie 2) [19, 20]:

$$S_K = \frac{I_K}{I_K + (K_x I_a)} \quad (2)$$

gdzie:

$I_k$  – całkowite natężenie linii dyfrakcyjnej (odpowiadającej fazie krystalicznej),

$I_a$  – całkowite natężenie linii dyfrakcyjnej (odpowiadającej fazie amorficznej),

$K_x$  – stała wzorcowania (dla PP w przedziale kąta ugięcia promieniowania  $6^\circ \div 38^\circ$  wynosi  $0,98 \div 1,00$ ).

Na natężenie linii dyfrakcyjnej duży wpływ mają następujące czynniki: natężenie wiązki padającej, czynnik atomowy, temperatura, absorpcja promieniowania, czynnik polaryzacyjny oraz liczność płaszczyzn krystalograficznych.

Fazę amorficzną mogą reprezentować linie dyfrakcyjne, których szerokość połówkowa jest większa od  $4^\circ$ . Linie dyfrakcyjne od fazy krystalicznej posiadają mniejsze szerokości połówkowe.

## MATERIAŁ DO BADAŃ

Przedmiotem badań była przędza wytworzona z mieszaniny PP/PE do zastosowań filtracyjnych produkowana technologią przędzenia ze stopionej masy polimeru. Charakterystykę badanych rodzajów przędzy przedstawiono w tabeli 1:

Tabela 1. Charakterystyka użytych rodzajów przędzy PP/PE

Table 1. Characteristics of the types of yarn PP / PE

Rodzaj przędzy	Masa liniowa [tex]	Wytrzymałość na zerwanie [cN/tex]	Wydłużenie [%]
skręcona Z – 150	420	45	26
spętłona		40	25
nieskręcona		30	23

W tabeli 2 zestawiono podstawowe cechy i parametry tworzyw polimerowych zastosowanych w procesie przędzenia badanych przędzy:



Tabela 2. Charakterystyka surowców do produkcji badanej przędzy

Table 2. Characteristics of raw materials for the production of tested yarn

Nazwa tworzywa	PP	PE
Nazwa handlowa	PP HG 265 FB	PE Malen E Fabs 23 D-022
Postać	granulat	granulat
Gęstość	0,9 g/cm <sup>3</sup>	0,923 g/cm <sup>3</sup>
Wskaźnik szybkości płynięcia MFR [g/10 min] (230 °C/2,16 kg) wg normy ISO 1133	26,0	2,0
Temperatura mięknięcia wg Vicata (A50 (500°C/h, 10N)) PN EN ISO 306	brak danych	91
Temperatura topnienia [°C] wg normy ISO 11357 – 3	161	112
Temperatura zapłonu [°C]	> 320	nie dotyczy
Temperatura samozapłonu [°C]	brak danych	> 360
Rozpuszczalność w wodzie	nierozpuszczalny	nierozpuszczalny
Rozpuszczalność w innych rozpuszczalnikach	brak danych	rozpuszczalniki wrzące aromatyczne i chlorowane
Stabilność i reaktywność	stabilny, brak reaktywności chemicznej	stabilny, ulega rozkładowi chemicznemu pod wpływem działania czystego powietrza
Zagrożenie ekologiczne	bezpieczny dla środowiska	bezpieczny dla środowiska przy zachowaniu środków ostrożności

## METODYKA BADAŃ

Badania rentgenowskie (XRD) w symetrycznej geometrii pomiarów Bragga – Brentano wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim proszkowym Seifert 3003TT (rys. 6).



Rys. 6. Dyfraktometr rentgenowski Seifert 3003TT [opracowanie własne]

Fig. 6. X-ray diffractometer Seifert 3003 TT [own elaboration]

Pomiary wykonano w zakresie kąta  $2\Theta$  równym  $5\div 60^\circ$  przy wykorzystaniu promieniowania  $\text{CoK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 0,17902$  nm), z krokiem  $0,05^\circ$  i czasem 4s. W trakcie pomiaru próbki przędzy były usytuowane prostopadle do tła geometrii w dyfraktometrze, czyli płaszczyzn, na których następowało ugięcie promieniowania – płaszczyzny były równoległe do powierzchni próbki.

Widmo zapisywano obierając płaszczyzną ugięcia prostopadle do rys występujących na próbkach. Stopień krystaliczności wyznaczono poprzez porównanie natężeń refleksów pochodzących od części krystalicznej do całkowitego natężenia zarejestrowanego widma (obszaru krystalicznego  $I_k$  i amorficznego  $I_a$ ).

Badania mikrostruktury wewnętrznej przeprowadzono z wykorzystaniem elektronowej mikroskopii scaningowej NovaNano SEM 230 z mikroanalizatorem rentgenowskim EDS, przy zastosowaniu napięcia przyspieszającego 10kV (rys. 7).



Rys. 7. Wysokorozdzielczy elektronowy mikroskop skaningowy FEI Nova NanoSEM 230 z mikroanalizatorem rentgenowskim EDS [opracowano na podstawie 21]

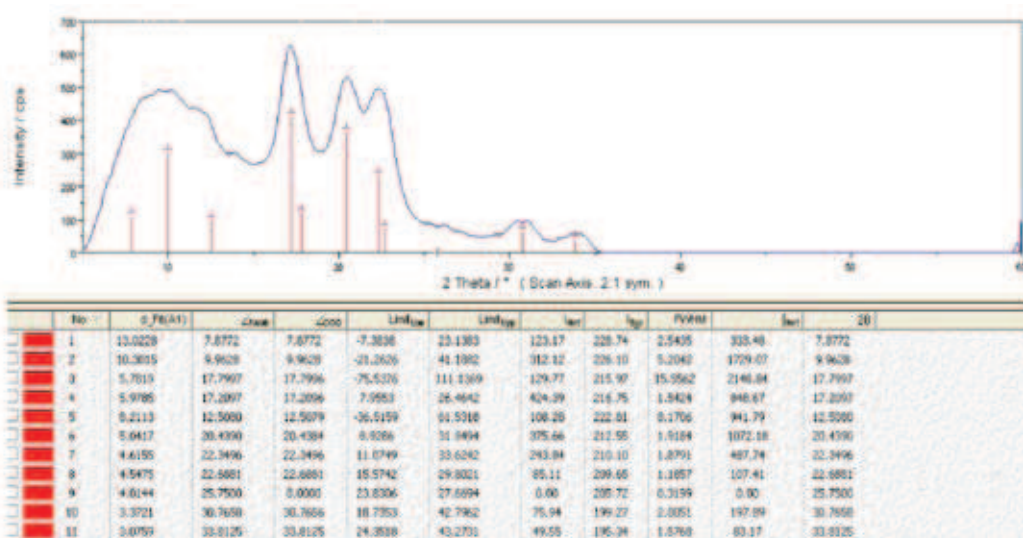
Fig. 7. The high-scanning electron microscope FEI Nova 230 Nanos with EDS X-ray microanalyzer [developed based on 21]

Preparaty do obserwacji powierzchni napyłano złotem przy użyciu napyłarki magnetycznej JFC-1200 firmy JEOL (Japonia) w środowisku argonu.

## WYNIKI BADAŃ I ANALIZA

W badanych próbkach za miarę uporządkowania łańcuchów polimerowych przyjęto szerokość połówkową linii FWHM, która jest również miarą rozmiarów krystalitów. Wielkość  $I_a$  określa w praktyce powierzchnię refleksu reprezentującą fazę amorficzną na dyfraktogramach.

Na dyfraktogramach zarejestrowanych z badanej przędzy dokonano separacji poszczególnych refleksów za pomocą krzywych Pseudo-Voighta z użyciem oprogramowania Rayflex/Analyze. Graficzną prezentację wykonanej separacji oraz parametry zidentyfikowanych refleksów przedstawiono na rysunku 8.

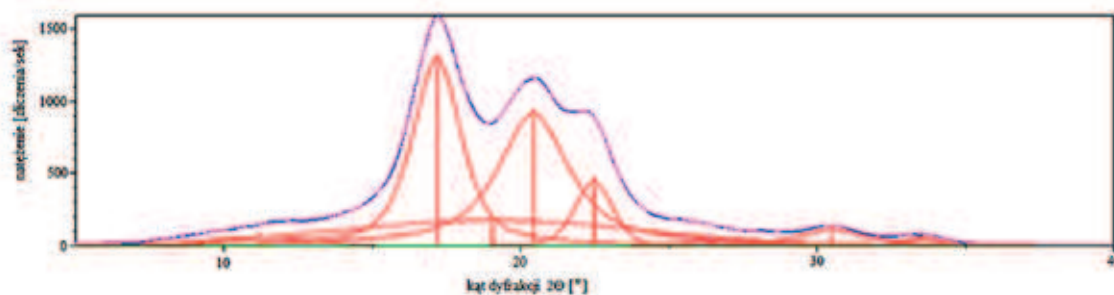


Rys. 8. Parametry refleksów dyfrakcyjnych dla badanych przędz

Fig. 8. Parameters diffraction reflexes for the tested yarns

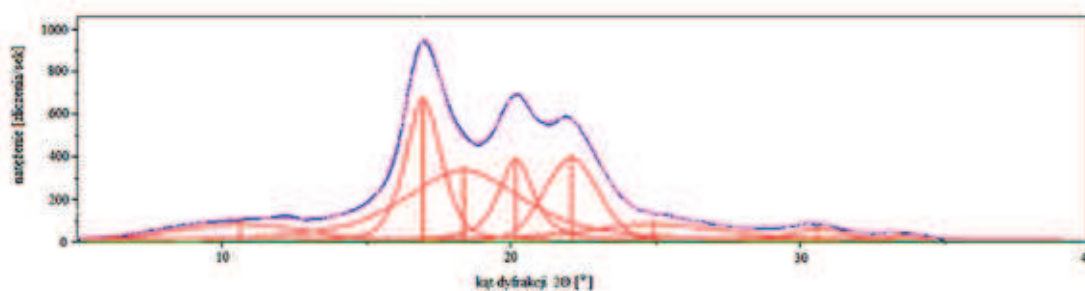
Punktem wyjściowym dla dopasowanych krzywych było położenie składowych linii odpowiadających fazie krystalicznej o szerokości połówkowej FWHM mniejszej niż  $4^\circ$ . Krzywe o większej szerokości połówkowej są miarą udziału fazy amorficznej ( $FWHM > 4$ ).

Wyniki pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej badanych próbek przedstawiono na rysunkach 9 i 10. Przędza spętłona ze względu na bardzo dużą liczbę spętleń była bardzo trudnym materiałem do badań, dlatego jej analiza została pominięta.



Rys. 9. Dyfraktogram próbki nr I

Fig. 9. XRD pattern of sample No. I



Rys. 10. Dyfraktogram próbki nr II

Fig. 10. XRD pattern of sample No. II

W oparciu o wyznaczone krzywe PseudoVoighta obliczono stopień krystaliczności dwóch pozostałych przędz – skręconej i nieskręconej – według równania 2. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

**Tabela 4. Stopień krystaliczności badanych rodzajów przędz**

**Table 4. The degree of crystallinity of the tested types of yarns**

Rodzaj badanego materiału	Stopień krystaliczności $S_k$ [%]
Z przędzy skręconej – próbka I	92,0 %
Z przędzy nieskręconej – próbka II	72,0 %

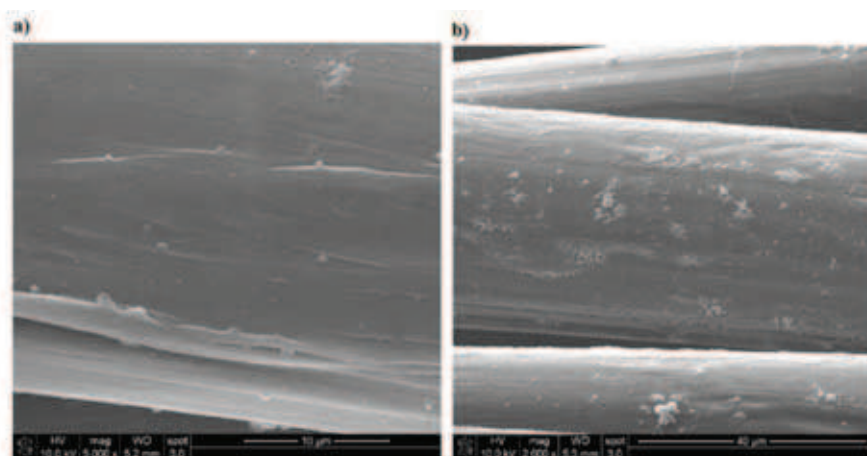
W każdej przebadanej przędzy występowała określona ilość fazy krystalicznej  $\alpha$  – od 72% w próbce II do 92% w próbce I, co zaobserwowano w postaci wyraźnych maksimum krzywych składowych charakterystycznych dla tej fazy.

Występowanie wąskich linii składowych świadczy o niewielkim udziale procentowym fazy amorficznej, której największa ilość znajduje się w próbce II.

Wysoką wartość stopnia krystaliczności wykazuje próbka I (przędza skręcana) – 92,0 %. Związane jest to z dużą liczbą skrętów, skręcenie ze sobą wielu multifilamentowych włókien, dzięki temu uzyskuje się dość mocno zwartą strukturę, czego efektem jest równomierne i równoległe ułożenie włókien.

Stosunkowo niską wartość stopnia krystaliczności wykazuje próbka II – 72,0 %. Wartości te potwierdzono także wynikami badań strukturalnych przedstawionymi na rysunku 11.

Przędza nieskręcona zawiera w swej strukturze luźno związane ze sobą włókna, gdyż podczas produkcji nie zastosowano dodatkowej operacji nadawania jej lekkiego skrętu. Jej struktura charakteryzuje się nierównomiernością powierzchni, licznie występującymi



Rys. 11. Analiza mikrostrukturalna badanych przędz: a) przędza skręcona, b) przędza nieskręcona  
 Fig. 11. Analysis of microstructural surveyed yarn) twisted yarn, b) yarn untwisted

wzorem, szczelinami oraz nierozpuszczonymi cząstkami polimeru bądź zastosowanych dodatków. Związki te bardzo obniżają stopień krystaliczności przędzy i przyczyniają się do osłabienia jej ogólnych właściwości.

W przędzy skręconej występują tylko niewielkie obszary nieregularnego płynięcia polimeru, które nie wpływają aż tak znacząco na jej krystaliczność.

### WNIOSKI

Pomiary rentgenowskie wykazały, że w badanej przędzy obok niewielkiego udziału fazy amorficznej znajduje się znaczna ilość fazy krystalicznej  $\alpha$ , na co wskazują charakterystyczne maksima krzywych na dyfraktogramach. Na wszystkich dyfraktogramach występuje bardzo silny refleks pochodzący od fazy krystalicznej, który znajduje się przy kącie dyfrakcji  $2\theta = \approx 17,00^\circ$ , zaś maksimum fazy amorficznej znajduje się przy kącie  $2\theta = \approx 18,00^\circ$ . Przędza bez dalszej obróbki tzn. nieskręcona wykazuje większy udział fazy amorficznej. Obecność niewielkiej ilości fazy amorficznej w przędzy wiąże się z semikrystalicznym charakterem mieszanki stosowanych tworzyw polimerowych.

W semikrystalicznych polimerach, takich jak polipropylen i polietylen, wzrost stopnia krystaliczności, a co za tym idzie, zwiększenie

udziału fazy krystalicznej wiąże się z lepszymi właściwościami mechanicznymi, większą odpornością na ścieranie i lepszymi parametrami użytkowymi.

Przeprowadzona analiza stopnia krystaliczności wykazała także istnienie *mezofazy*, która odpowiada za równoległe ułożenie makrocząsteczek występujące podczas szybkiego rozciągania przędzy w trakcie jej przędzenia.

Badane przędze charakteryzują się krystaliczno – amorficzną budową submikroskopową, potwierdzającą ich zdolność do wykształcania obszarów krystalicznych.

Przędze polimerowe, które mają zastosowanie do produkcji tkanin filtracyjnych muszą spełniać wszelkie restrykcyjne wymogi produkcyjne, by w późniejszym etapie przejść wszystkie szczeble logistyczne, aż do działu sprzedaży bądź bezpośrednio do klienta.

### LITERATURA

1. Durst M., Klein G-M., Moser N.: Filtracja w pojazdach silnikowych. Verlag Moderne Industrie, Monachium 2005.
2. Ward G.: Nanofibres media at the nanoscale. Filtration and Separation 2005, vol. 42, str. 22–24.
3. Podsiadła – Bulsa Z., Michalczewski A.: Syntetyczne materiały filtracyjne do budowy filtrów samochodowych. Archiwum Motoryzacji 2004, nr. 3–4, str. 211–220.



4. Podsiadła – Balsa Z.: Osiągnięcia w rozwoju materiałów filtracyjnych do oczyszczania powietrza w kabinach samochodowych. *Journal of KONES Powertrain and Transport* 2006, vol. 13, nr 3, str. 273 – 283.
5. <http://tech-textil.eu/tkaniny-monofilowe/>
6. [http://b2b.bridgat.com/pl/multifilament\\_filter\\_cloth-o338067.html](http://b2b.bridgat.com/pl/multifilament_filter_cloth-o338067.html)
7. Praca zbiorowa: Poradnik inżyniera – włókiennictwo. Wydawnictw Naukowo – Techniczne, Warszawa 1988.
8. Sikora R.: Tworzywa wielkocząsteczkowe – rodzaje i własności. Wydawnictw Naukowo – Techniczne, Warszawa 1982.
9. Koszkuł J.: Polipropylen i jego kompozyty. Monografie nr 50, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1997.
10. Hyla I.: Tworzywa Sztuczne: Własności-Przetwórstwo-Zastosowanie. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000.
11. Margol M.: Metody wytwarzania wybranych włókien polimerowych. *Przetwórstwo Tworzyw* 2012, nr 5, str. 463 – 467.
12. Zhang D.: *Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers*. Woodhead Publishing Series in Textiles. Elsevier, United Kingdom 2014
13. Galina H.: *Fizykochemia polimerów*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1998.
14. Sikora R.: *Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych*. Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1995.
15. Praca zbiorowa: *Chemia polimerów* (red. Florjańczyk Z., Penczek S.), Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997.
16. Przygocki W.: *Metody fizyczne badań polimerów*. PWN, Warszawa 1990.
17. Kittel C.: *Wstęp do fizyki ciała stałego*. PWN, Warszawa 1999.
18. [http://kckizw.ceramika.agh.edu.pl/Tresc/Dydaktyka/Krystalografia/Wyklad\\_08.pdf](http://kckizw.ceramika.agh.edu.pl/Tresc/Dydaktyka/Krystalografia/Wyklad_08.pdf)
19. Cullity B. D.: *Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich*. PWN, Warszawa 1964.
20. Rozpłoch A., Stasiak A., Dzwonkowski J., Patyk J., Czupryńska J.: Badania krystaliczności folii polipropylenowej na podstawie widm dyfrakcji rentgenowskiej analizowanych metodą Marquarta – Levenberga. *Polimery* 2002, vol. 47, nr 2, str. 90 – 94.
21. <http://k48.p.lodz.pl/>

Publikację przyjęto do druku: 23.06.16