

Adam HAŁAT<sup>1</sup>, Renata KĘDZIOR<sup>1</sup>, Dawid GRZESIAK<sup>1</sup> i Józef GŁOWIŃSKI<sup>1</sup>

## ANALIZA TERMICZNA KOMPOZYTU POLIPROPYLENOWEGO WZMOCNIONEGO WŁÓKNEM SZKLANYM

### THERMAL STABILITY IN THE OXIDISING ATMOSPHERE OF POLYPROPYLENE COMPOSITE STRENGTHENED WITH GLASS FIBRE

**Abstrakt:** Sprawdzano doświadczalnie wrażliwość kompozytu polipropylenu, w postaci maty o niskiej gęstości upakowania, na działanie podwyższonej temperatury. Wrażliwość oceniano, analizując wpływ atmosfery o różnej zawartości tlenu na temperaturę początku rozkładu kompozytu polipropylenu z włóknem szklanym o składzie zbliżonym do 45/55. Stwierdzono, że w atmosferze powietrza początkowa temperatura rozkładu wynosi ok. 200°C. Obniżenie stężenia tlenu w atmosferze do ok. 2% powoduje wzrost temperatury rozkładu kompozytu do ok. 240°C. Produkty rozkładu zidentyfikowano w kondensacie oraz ekstrakcie kompozytu w chlorku metylenu. Oszacowana szybkość rozkładu umożliwia przeprowadzanie analizy bezpieczeństwa procesu przetwarzania kompozytu.

**Słowa kluczowe:** kompozyt polipropylenowy, stabilność termiczna, rozkład termiczno-oksydacyjny, temperatura rozkładu

### Wprowadzenie

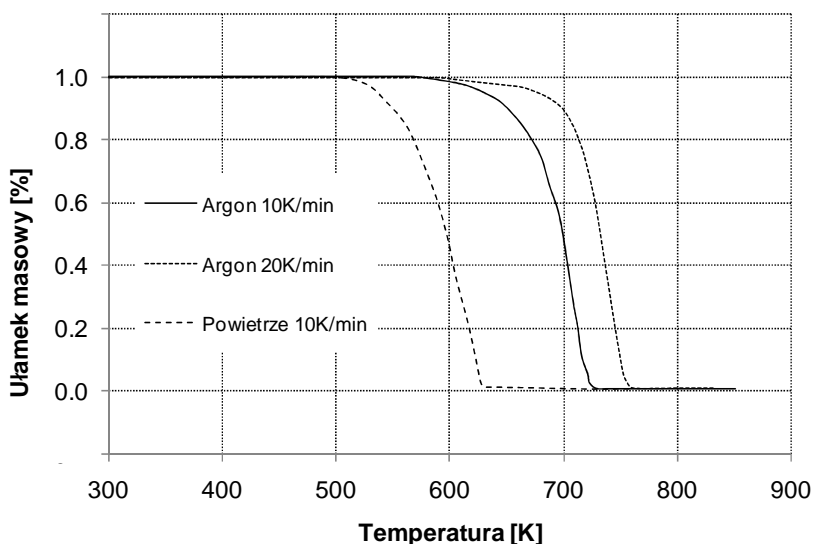
Polipropylen jest użytkowany z reguły w temperaturze do 100°C. Jego przetwórstwo ma jednak miejsce w podwyższonej temperaturze. W operacji tej należy unikać temperatury przekraczającej 200°C, rozpoczyna się wtedy bowiem powolny proces degradacji polimeru. Przyjmuje się, że w temperaturze powyżej 300°C biegnie już dość szybka piroliza materiału polimerowego; powstają lotne produkty, z których większość jest palna. Duży wpływ na mechanizm i szybkość destrukcji wywiera tlen. Mieszanina wywiązujących się składników palnych z tlenem może ulec zapłonowi i tym samym dostarczyć energię do dalszej pirolizy oraz palenia się polimeru. Destrukcji i zapłonowi produktów rozkładu sprzyja postać materiału; silnie porowate ulegają zapłonowi pod wpływem mniejszej energii.

Wspólną cechą większości związków organicznych jest ich mała stabilność termiczna. W podwyższonej temperaturze mają one tendencję do rozkładu; mniejsze fragmenty połączeń łatwo wędrują do fazy gazowej. Dodatkowo, prawie wszystkie związki organiczne zawierają wiązanie C-H i ulegają reakcji z tlenem: powolnej z tlenem atmosferycznym, szybszej w warunkach podwyższonej temperatury. Pierwszym etapem tej autooksydacji jest powstawanie wodoronadtlenków, niezwykle reaktywnych połączeń, mogących zapoczątkowywać niepożądane zachowania się substancji organicznych, w tym daleko idący rozkład czy inicjowanie palenia się [1, 2]. Proces utleniania zachodzi podobnie w fazie gazowej (te same drogi utleniania) [3]. Złożoność zachodzących przemian świadczy o różnorodności produktów utleniania oraz heterogeniczności reakcji już przy stosunkowo niskiej temperaturze 80-150°C [4-6].

<sup>1</sup> Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wroclawska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 34 40, email: adam.halat@pwr.edu.pl

\* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

Podatność tworzywa na zapalenie się (palenie) wyznacza indeks tlenowy [7]. Jest on określany przez oznaczenie minimalnego stężenia tlenu w azocie, przy którym tworzywo ulega zapłonowi i obserwowane jest stałe palenie się badanej próbki. W podwyższonej temperaturze wskaźnik tlenowy ma niższą wartość. Im wyższa wartość indeksu tlenowego, tym materiał jest trudniej zapalny; jeśli jest mniejsza od 21 - materiał jest palny, między 21 i 28 - samogasnący, powyżej 28 - niepalny. Polipropylen ma tę wartość w granicach 17-29. Tworzywo na osnowie polipropylenu badane w tej pracy jest wzmocnione włóknem szklanym. W analizie termogravimetrycznej polipropylenu, przy różnej szybkości ogrzewania w atmosferze argonu, można zauważyć, że zwiększona szybkość ogrzewania powoduje przesunięcie temperatury początku rozkładu w kierunku jej wyższej wartości [8]. Przesunięcie to jest spowodowane przez krótszy czas osiągnięcia podanej temperatury i jest wyraźnie widoczne na termogravimetrycznych krzywych przedstawionych na rysunku 1.



Rys. 1. Krzywa termogravimetryczna podczas ogrzewania polipropylenu w atmosferze argonu dla różnych szybkości ogrzewania [8]

Fig. 1. Thermogravimetric curves of the polypropylene heated in argon and in air at various heating rate [8]

Zmiana atmosfery próbki z argonu na powietrze powoduje obniżenie temperatury rozkładu o kilkadziesiąt stopni przy innych stałych parametrach. W omawianym przypadku temperatura początku pirolizy utleniającej ma miejsce w ok. 235°C. Podobną wartość temperatury wykazano w pracy [9], gdzie porównywano zachowania próbki polipropylenu z włóknem konopnym w atmosferze powietrza z szybkością ogrzewania 10 K/min. Stwierdzono, że kompozyt zawierający 30% mas. włókna konopnego jest stabilniejszy termicznie od stosowanych włókien oraz od czystego polipropylenu. Temperatura początku degradacji praktycznie była taka sama, jednak największą szybkość rozkładu czystego polipropylenu obserwowano w temperaturze 338°C, zaś kompozytu w temperaturze

360-380°C. Tak zaskakujące zachowanie wymaga lepszego zrozumienia w celu opracowania optymalnego i bezpiecznego wytwarzania tego typu materiałów kompozytowych [9].

### Metodologia pomiarów

W badaniach użyto kompozytu na osnowie polipropylenu zawierającego ok. 55% mas. włókna szklanego. Kompozyt był formowany igłowo bez użycia dodatków sklejących. Według informacji literaturowych, kompozyt wzmocniony włóknem szklanym (30% włókna) ma zbliżoną temperaturę topnienia do temperatury czystego polipropylenu [2].

Próbki kompozytu PP/GF (45/55) o masie ok. 50 mg w postaci drobnych wiórków ogrzewano od temperatury pokojowej z szybkością 5 K/min w kalorymetrze NETZSCH STA 409C. Stosowano atmosferę beztlenową (argon), mieszaniny azotu z tlenem o zawartości tlenu 21, 11, 8 i 2% obj. oraz mieszaniny azotu z ditlenkiem węgla i tlenem o składzie 10% obj. CO<sub>2</sub> i 2% obj. O<sub>2</sub>. Przepływ gazu wynosił około 50 cm<sup>3</sup>/min. Mierzono krzywe DTA, DTG i TG.

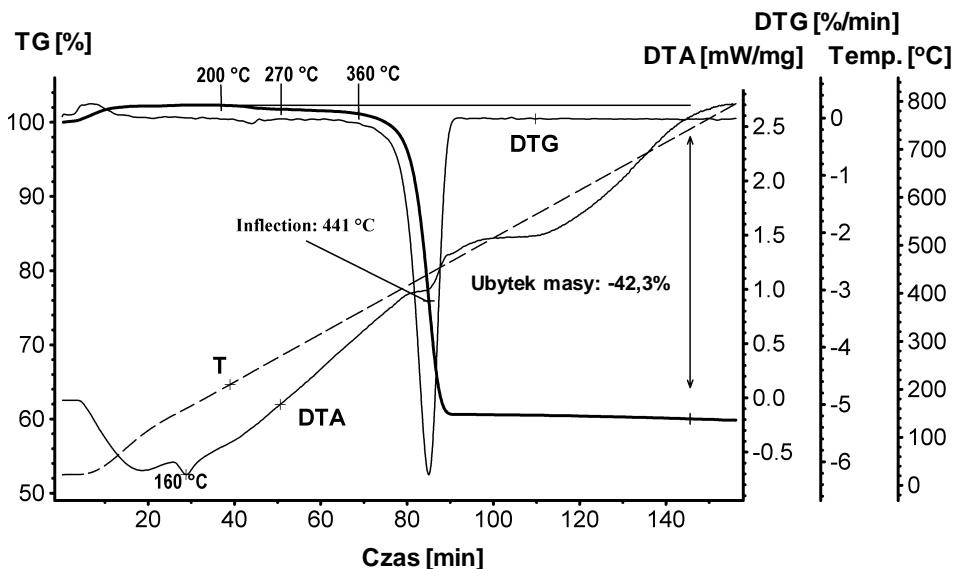
Badaniom poddano również płynną pozostałość z rozkładu kompozytu pobraną z pieca, w którym próbki kompozytu były ogrzewane w atmosferze powietrza do temperatury 215°C w cyklu: 35 s ogrzewania - zmiana próbki na nową, bez zmiany powietrza omywającego próbkę. Część produktów rozkładu polipropylenu jest zawarta w powietrzu, część zaś ulega skropleniu i jest odbierana w postaci ciekłej. Kondensat ten poddano analizie GC-MS. Taką samą analizę wykonano dla ekstraktu uzyskanego z kompozytu z użyciem chlorku metylenu. Ekstrakcję rozpuszczalnikową wykonano w aparacie Soxhleta; próbkę kompozytu o rozmiarach 20x70 mm poddano działaniu 100 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika przez 24 godz. Po czym rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość rozcieńczono chlorkiem metylenu do stężenia ok. 0,1% mas. Próbkę kondensatu również rozcieńczono do podobnego stężenia.

Analizę GC-MS wykonano na aparacie Hewlett-Packard (chromatograf gazowy HP 6890 sprzężony ze spektrometrem mas MSD 5973), wyposażonym w kolumnę kapilarną HP5MS. Identyfikację połączeń przeprowadzono na podstawie dostępnej biblioteki widm masowych.

### Analiza DTA/DTG/TG

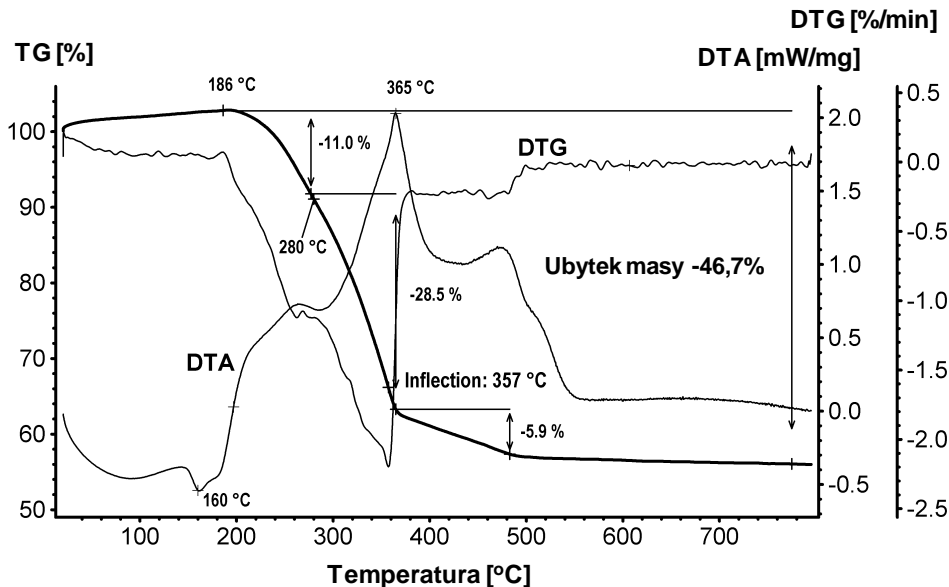
W badanych próbkach zmierzono zmiany masy (TG) oraz szybkość tych zmian (DTG) wraz ze wzrostem temperatury. Dokonano także pomiaru efektu cieplnego towarzyszącego grzaniu próbki (krzywa DTA). W pomiarach stosowano przepływ gazu inertnego (argonu), mieszaninę azotu z tlenem, a także ditlenku węgla ze zmienną zawartością tlenu.

Podczas ogrzewania kompozytu w atmosferze argonu w temperaturze ok. 160°C obserwowano endotermiczny efekt przemiany polimeru związany z jego topnieniem (rys. 2). W temperaturze 200°C kompozyt nie wykazuje oznak rozkładu. Dopiero w temperaturze 260-270°C uwidacznia się bardzo powolny ubytek masy. Znaczne przyspieszenie ubytku masy ma miejsce dopiero w temperaturze ok. 360°C. W temperaturze ok. 440°C następuje szybki rozkład polimeru. Całkowity ubytek masy próbki wynosi ok. 42% mas.



Rys. 2. Krzywe TG, DTG i DTA kompozytu PP/GF (45/55) w atmosferze argonu dla 5 K/min

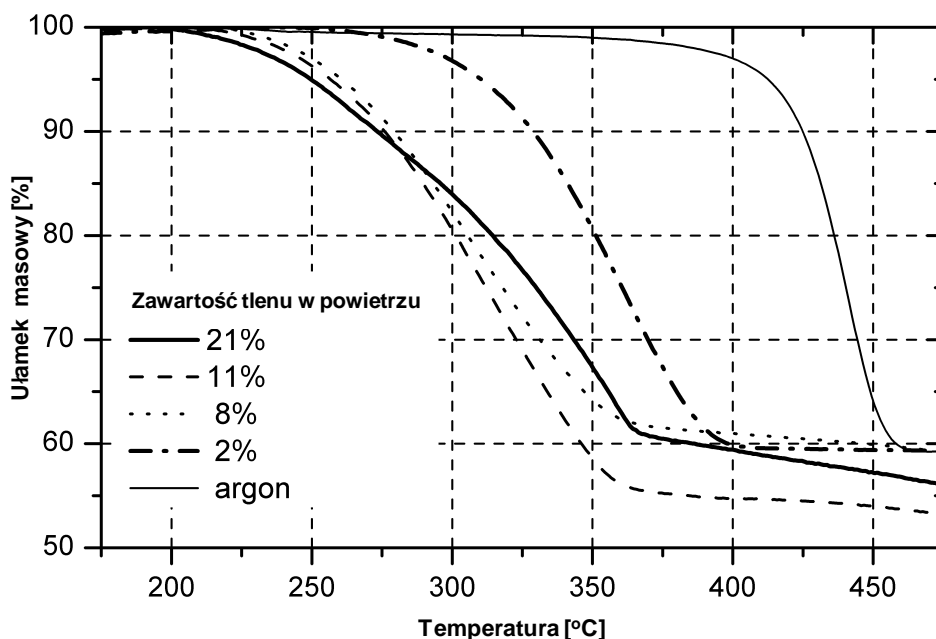
Fig. 2. TG, DTG and DTA curves of PP/GF (45/55) composite under argon atmosphere at 5 K/min



Rys. 3. Krzywe TG, DTG i DTA kompozytu PP/GF (45/55) w atmosferze powietrza

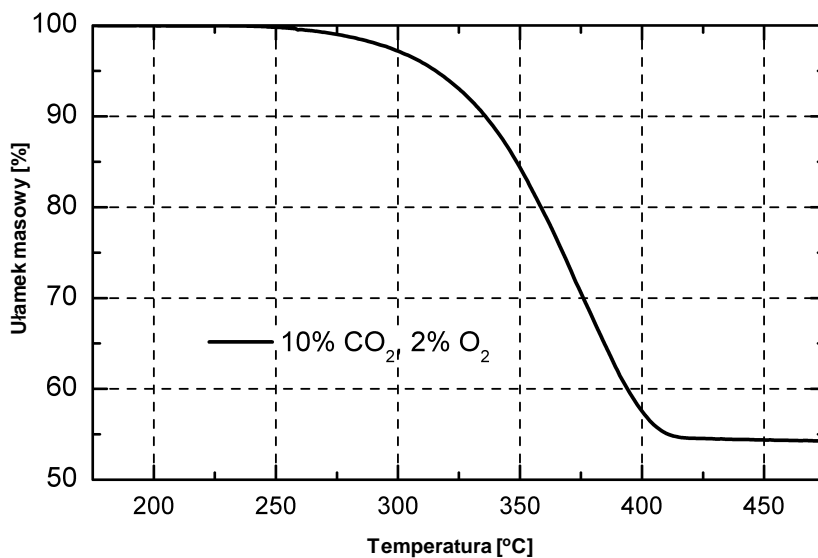
Fig. 3. TG, DTG and DTA curves of PP/GF (45/55) composite under air atmosphere

- Dla analizowanych próbek stwierdzono w atmosferze powietrza (rys. 3):
- endotermiczny efekt w temperaturze ok. 160°C; związany z topnieniem tworzywa,
  - powyżej 186°C następuje istotne przyspieszenie utraty masy; w temperaturze ok. 280°C jest już bliskie 11% mas.,
  - maksimum szybkości rozkładu jest osiągnięte w temperaturze 357°C; w temperaturze ok. 365°C bardzo wyraźny efekt egzotermiczny, związany ze spalaniem się tworzywa,
  - w temperaturze ok. 410°C ubytek masy wynosi ok. 42%, łączny ubytek masy wynosi ok. 46%, co odpowiada całkowitej zawartości masowej polimeru w kompozycie.
- W dalszych pomiarach zbadano atmosferę o różnej zawartości tlenu w azocie. Na rysunku 4 przedstawiono ubytek masy próbek kompozytu.



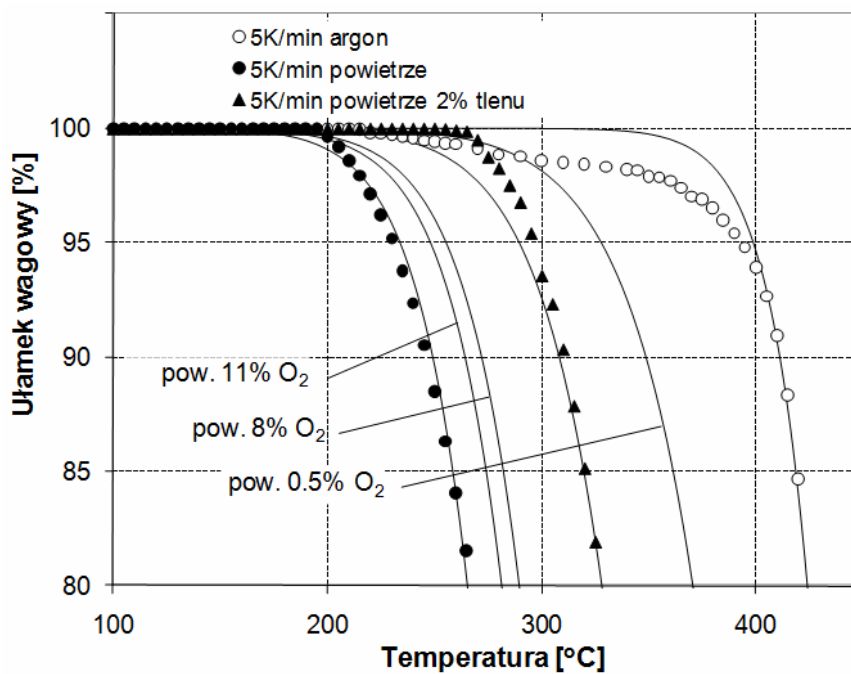
Rys. 4. Krzywa termogravimetryczna kompozytu PP/GF (45/55) w atmosferze o różnej zawartości tlenu w azocie  
 Fig. 4. Thermogravimetric profiles of PP/GF (45/55) in the atmosphere containing different oxygen concentration in nitrogen

Widoczna jest wyraźna zależność temperatury zapoczątkowania rozkładu od zawartości tlenu. Ze wzrostem zawartości tlenu temperatura rozkładu maleje, przy czym różnice w wartościach temperatury są niewielkie w atmosferach zawierających wystarczająco dużo tlenu (ponad kilkanaście procent). Znaczne podwyższenie temperatury uwidoczniło się przy obniżeniu zawartości tlenu do 2% obj. Temperatury rozkładu termicznego wynoszą ok. 200°C w powietrzu, 240-250°C przy 2% O<sub>2</sub> w N<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub> oraz 260-270°C w argonie. Oddziaływanie ditlenku węgla na rozkład polimeru pokazano na rysunku 5, ilustrując krzywą ubytku masy kompozytu ogrzewanego w atmosferze: azotu, ditlenku węgla i tlenu.



Rys. 5. Krzywa termogravimetryczna PP/GF (45/55) w atmosferze: azot - dwutlenek węgla - tlen

Fig. 5. Thermogravimetric profiles of PP/GF (45/55) in the atmosphere nitrogen - carbon dioxide - oxygen



Rys. 6. Obliczone i eksperymentalne zmiany masy kompozytu polipropylenu w różnych atmosferach

Fig. 6. Calculated and experimental mass change of the polypropylene composite in various atmospheres

Podjęto próbę opisu obserwowanych zmian masy kompozytu podczas ogrzewania dla niskich wartości stopnia konwersji substancji organicznej, poniżej 0,2. Założono, że termiczny rozkład można opisać wyrażeniem na szybkość reakcji zerowego rzędu:  $r_1 = k_1$ , natomiast wpływ tlenu na szybkość reakcji wyrażeniem na szybkość reakcji rzędu pierwszego  $r_2 = k_2[O_2]$ . Stężenie tlenu odnosi się do jego zawartości w atmosferze otaczającej kompozyt, a sumaryczna szybkość ubytku masy polipropylenu w kompozycie opisana została jako suma szybkości reakcji  $r_1$  i  $r_2$ . Współczynniki proporcjonalności  $k_1$  i  $k_2$  mają następujące wymiary:  $k_1$  [g polipropylenu/s],  $k_2$  [g polipropylenu/ułamek molowy tlenu/s].

Założono, że stałe szybkości są zależne od temperatury zgodnie z równaniem Arrheniusa:  $k = A \cdot \exp(-E/(R \cdot T))$ . Doświadczalne dane użyto do oszacowania wartości parametrów  $A$  i  $E$ :

$$k_1 = 1,50 \cdot 10^{12} \exp(-204\,000/(8,314 \cdot T)) \quad (1)$$

$$k_2 = 2,74 \cdot 10^6 \exp(-92\,000/(8,314 \cdot T)) \quad (2)$$

Otrzymane wartości energii aktywacji są zbliżone do wartości otrzymanych w pracach [5, 8, 10] dla termicznego rozkładu polipropylenu oraz niższe niż w pracy [11]. Na rysunku 6 przedstawiono reaktywność kompozytu z uwzględnieniem otrzymanych zależności. Zastosowanie prostych zależności stosunkowo dobrze odtwarza wyniki doświadczalne.

### Analiza GC-MS

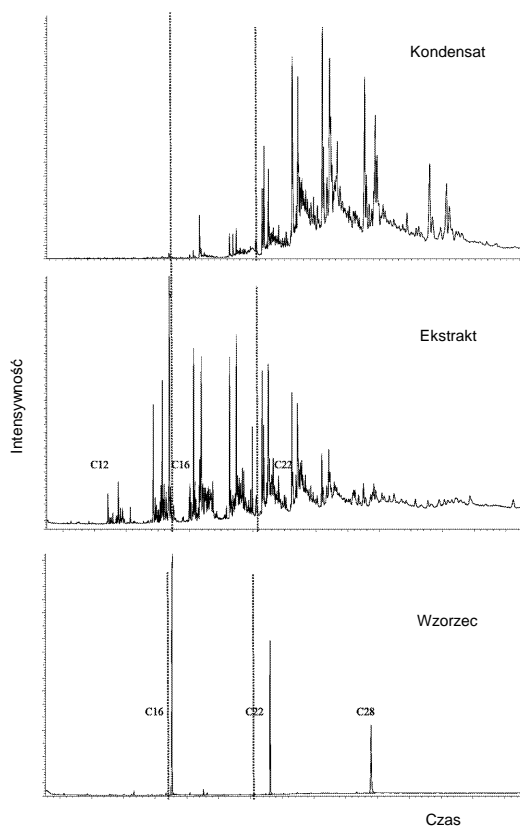
W celu uzyskania lepszego zrozumienia mechanizmu procesu zastosowano różne metody analityczne. W próbce ekstraktu zaobserwowano obecność związków z grupy nasyconych węglowodorów łańcuchowych o szerokim zakresie mas cząsteczkowych. Dominują węglowodory o liczbie atomów węgla od 15 do 24. Można także stwierdzić obecność węglowodorów C12-C14 oraz o łańcuchach powyżej 25 atomów węgla (rys. 7).

W destylacji kondensatu stwierdzono, że jest to mieszanina wysokowrzących związków o temperaturze wrzenia powyżej 325°C i temperaturze zapłonu 228°C (w tyglu otwartym). Mieszaninę tę poddano analizie w celu porównania z wynikami uzyskanymi podczas analizy ekstraktu. Próbkę kondensatu rozcieńczono chlorkiem metylenu do stężenia ok. 0,1% mas.

Stwierdzono (rys. 7):

- obecność związków z grupy nasyconych węglowodorów łańcuchowych,
- w odróżnieniu od wyniku z ekstraktem kompozytu, nie obserwowano węglowodorów o niższych masach cząsteczkowych od C17,
- dominują węglowodory o temperaturze wrzenia powyżej 350°C.

Wyniki analiz jednoznacznie wskazują, że kondensat jest już pozbawiony substancji o relatywnie niższych cząsteczkach. Substancje te ulegają utleniającemu rozkładowi termicznemu na drobniejsze fragmenty gromadzone w fazie gazowej.



Rys. 7. Chromatogramy kondensatu z rozkładu polipropylenu i ekstraktu z kompozytu

Fig. 7. Chromatograms of the condensate of the polypropylene degradation products and the composite extract

### Podsumowanie wyników i wnioski

Poliolefyny są mniej stabilne termicznie od swoich odpowiednich monomerów. W atmosferze obojętnej sieciowanie polipropylenu rozpoczyna się w temperaturze około 160°C, degradacja, a więc zmniejszanie masy, w temperaturze 260-270°C. W badanym polimerze zarówno wiązania C-C, jak i wiązania C-H stosunkowo łatwo ulegają rozerwaniu, gdyż co drugi atom węgla jest atomem czwartorzędowym. Mechanizm destrukcji obejmuje pękanie wiązań C-C w przypadkowych miejscach łańcucha, prowadzące do rozpadu makrocząsteczki na fragmenty o różnej długości [7]. Potwierdzają to w pełni wyniki analiz GC-MS. W ekstrakcie kompozytu rozdzielono i zidentyfikowano mieszaninę węglowodorów od C12 do C26. W kondensacie mieszanina węglowodorów jest już pozbawiona węglowodorów C12-C22.

Zdecydowanie niekorzystnie na trwałość badanego kompozytu wpływa tlen zawarty w gazie omywającym kompozyt. Sprzyja on wymywaniu substancji organicznych



kompozytu, działa na nie utleniająco i równocześnie jest kluczowym składnikiem wytwarzanej mieszanki palnej stwarzającej zagrożenie pożarowo-wybuchowe.

Obniżenie stężenia tlenu w atmosferze jego przetwarzania powoduje podwyższenie temperatury zapoczątkowania rozkładu. W atmosferze powietrza temperatura ta wynosi ok. 200°C. Obniżenie zawartości tlenu w atmosferze do ok. 2% powoduje przesunięcie temperatury rozkładu maty do wartości ok. 240°C.

### Podziękowania

Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Nr zlec. S40647/I-26/W3 pt. „Rozwój wybranych procesów technologicznych w celu poprawy ich bezpieczeństwa technicznego oraz zmniejszenia uciążliwości środowiskowej”.

### Literatura

- [1] Mastalerz P. Textbook of Organic Chemistry. Wrocław: Chemistry Publishing House; 1996.
- [2] Sobczak R, Nitkiewicz Z, Koszkuł J. *J Composites*. 2002;3(8):343-349.
- [3] Pekalski A, Zevenbergen J, Pasman H, Lemkowitz S, Dahoe A, Scarlett B. *J Hazard Mater*. 2002;93(1):93-105. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00041-9
- [4] Verdu S, Verdu J. *Macromolecules*. 1997;30:2262-2267. DOI: 10.1021/ma960627v.
- [5] Achimsky L, Audouin L, Verdu J. *Polym Degrad Stabil*. 1997;57:231-240. DOI: 10.1016/S0141-3910(96)00167-X.
- [6] Rychly J, Matisova-Rychla L, Csmorova K, Achimsky L, Audouin L, Tcharkhtchi A, et al. *Polym Degrad Stabil*. 1997;58:269-274. DOI: 10.1016/S0141-3910(97)00057-8.
- [7] Janowska G, Przygocki W, Włochowicz A. Flammability of polymer and polymer materials. Warsaw: Scientific and Technical Publishing House; 2007.
- [8] Chan J, Balke S. *Polym Degrad Stabil*. 1997;57:135-149. DOI: 10.1016/S0141-3910(96)00160-7.
- [9] Pengfei N, Baoying L, Xiaoming W, Xiaojun W, Jie Y. *J Reinf Plast Comp*. 2011;30(1):36-44. DOI: 10.1177/0731684410383067.
- [10] Chrissafis K, Paraskevopoulos K, Stavrev S, Docoslis A, Vassiliou A, Bikiaris D. *Thermochim Acta*. 2007;465:6-17. DOI: 10.1016/j.tca.2007.08.007.
- [11] Zhiuning G, Tsuyoshi K, Iwao A, Masahoro N. *Polym Degrad Stabil*. 2003;80:269-274. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00407-X.

## THERMAL STABILITY IN THE OXIDISING ATMOSPHERE OF POLYPROPYLENE COMPOSITE STRENGTHENED WITH GLASS FIBRE

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty, Wrocław University of Technology

**Abstract:** Sensitivity of the polypropylene composite in the form of mat with low density of packing was checked experimentally to operation at increased temperature. The sensitivity was examined analyzing the impact of atmosphere with different oxygen content on the temperature of the beginning of degradation of the polypropylene composite with fiber glass with composition 45/55. It has been found that in the air atmosphere, the initial degradation temperature is about 200°C. Lowering the oxygen concentration in the atmosphere to approximately 2% results in increase of composite degradation temperature to ca. 240°C. Degradation products were identified in the condensate and in the extract of composite in methylene chloride. Rate of degradation was estimated which is allowing for a brief safety analysis.

**Keywords:** polypropylene composite, thermal stability, thermal-oxidizing degradation, temperature of degradation