

KINGA MENCEL, KRYSZYNA KELAR^{*)}, BOLESŁAW JURKOWSKI

Politechnika Poznańska
Instytut Technologii Materiałów
Zakład Tworzyw Sztucznych
ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań

Wpływ naprężeń ścinających na strukturę i właściwości nanokompozytów poliamid 6/montmorylonit

Streszczenie — Przedstawiono wpływ naprężeń ścinających, występujących w toku wytłaczania nanokompozytów poliamidowo-montmorylonitrylowych przy użyciu zestawów prototypowych mieszalników: statycznego i dynamicznego, na stopień zdyspersgowania organicznie modyfikowanego montmorylonitu (MMT) w matrycy poliamidowej (PA 6), oraz na strukturę, właściwości cieplne i mechaniczne nanokompozytów PA 6/MMT. Stopień dyspersji MMT analizowano na podstawie mikrofotografii SEM powierzchni przelomów i mapy rozkładu atomów krzemu w nanokompozytach. Stwierdzono, że zdyspersgowanie MMT w matrycy polimerowej wyraźnie zależy od naprężeń ścinających, oraz, że obecność montmorylonitu wpływa na proces krystalizacji PA 6 w nanokompozytach. Pomimo niecałkowicie jednorodnego rozproszenia MMT w matrycy moduł sprężystości przy rozciąganiu i wytrzymałość a także stabilność termiczna nanokompozytów osiągają wartości większe niż niemodyfikowany PA 6. Nanocząstki glinki w nanokompozytach uprzywilejowują tworzenie się bardziej elastycznej postaci krystalograficznej γ . Większa wytrzymałość i moduł sprężystości nanokompozytów świadczą o tym, że dominujący wpływ na te cechy ma wzmacniający efekt MMT a nie postać krystalograficzna. Zbyt duże naprężenia ścinające powodują częściową degradację makrocząstek. Badania wykazały, że wydłużenie przy zerwaniu i udarność próbek z karbem nanokompozytów są mniejsze niż niemodyfikowanego PA 6.

Słowa kluczowe: poliamid 6, montmorylonit, struktura, właściwości cieplne, właściwości mechaniczne.

INFLUENCE OF SHEAR STRESS ON THE STRUCTURES AND PROPERTIES OF POLYAMIDE 6/ MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

Summary — The effects of shear stress occurring during polyamide 6/montmorillonite nanocomposites' extrusion, with use of static and dynamic prototype mixers, on the dispersion degree of organically modified montmorillonite (OMMT) in polyamide matrix (PA 6) and on the structure as well as thermal and mechanical properties of PA 6/MMT were presented. MMT dispersion degree was analyzed based on SEM micrographs of fractures' surfaces and mapping of silicon atoms distributions in nanocomposites. It was found that MMT dispersion in polymer matrix clearly depends on shear stress (Fig. 1) and that MMT presence influences the process of PA 6 crystallization in nanocomposite (Fig. 2, Table 2). In spite of not quite homogeneous dispersion of MMT in a matrix, tensile modulus and strength (Table 4) as well as thermal stability (Fig. 4, Table 2) of nanocomposites are better than for unmodified PA 6. Nanoparticles of clay in nanocomposites favor the formation of more ductile crystallographic γ -form (Fig. 3, Table 2). Better values of strength and tensile modulus of nanocomposites show that not the crystallographic form but MMT dominantly influences these features. Excessive shear stress causes partial degradation of macromolecules (Table 1). The results showed that elongation at break and notched impact strength of nanocomposites were lower than those of unmodified PA 6.

Key words: polyamide 6, montmorillonite, structure, thermal properties, mechanical properties.

Nanokompozyty polimerowe to materiały dwufazowe, w których cząstki napełniacza są równomiernie rozmieszczone w matrycy polimerowej i przynajmniej je-

den z wymiarów tych cząstek nie przekracza kilku nanometrów [1–5]. Jako matryce polimerowe stosuje się elastomery [6, 7], tworzywa termoplastyczne [8–11] oraz tworzywa utwardzalne [12, 13]. Drugi składnik (napełniacz) stanowią najczęściej substancje nieorganiczne, przede wszystkim zaś różnego rodzaju krzemia-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: Krystyna.Kelar@put.poznan.pl

ny warstwowe [1, 14, 15], nanorurki węglowe [10, 16], krzemionki [17], grafit [18], metale [19] itp.

Wśród wymienionych nanonapełniaczy największe znaczenie ma montmorylonit (MMT). Jego hydrofilowy charakter wpływa na ograniczenie mieszalności z hydrofobowymi polimerami i utrudnia otrzymanie homogenicznych dyspersji z udziałem MMT. Z tego względu krzemian ten poddaje się hydrofobizacji, polegającej na wprowadzeniu w miejsce kationów sodu różnego rodzaju kationów organicznych, głównie alkiloamonio-owych [1, 20–22]. W wyniku hydrofobizacji MMT zwiększa się odległość między płytkami, poprawia się zwilżalność, a także zmniejsza się jego swobodna energia powierzchniowa [1, 3]. Dyspergowanie MMT w matrycy polimerowej staje się efektywniejsze, zwiększona bowiem po hydrofobizacji odległość między płytkami MMT ułatwia wnikanie w te przestrzenie cząsteczek monomerów oraz makrocząsteczek.

Nanokompozyty polimerowo-montmorylonitowe wytwarza się na drodze:

— bezpośredniego mieszania polimeru z modyfikowanym MMT, metodę tę stosuje się głównie w przypadku polimerów chemoutwardzalnych, np. żywicy epoksydowych [23];

— polimeryzacji *in situ* (w masie, w rozpuszczalniku, metodą emulsyjną i suspensyjną), modyfikowany MMT jest dyspergowany w monomerze, a powstające w wyniku polimeryzacji makrocząsteczki rozwarstwiają płytki MMT [24, 25];

— mieszania polimeru w rozpuszczalniku zawierającym modyfikowany MMT, konieczność stosowania dużych ilości często toksycznych rozpuszczalników (np. toluenu lub ksylenu używanych do rozpuszczania poli-olefin), jest niedogodnością tej metody [26];

— mieszania stopionego polimeru z modyfikowanym MMT najczęściej realizowanego z wykorzystaniem wylączarek dwuślimakowych [4, 27].

W tej ostatniej metodzie efekt rozwarstwienia płytek MMT zależy od warunków procesu, przede wszystkim od temperatury, naprężeń ścinających i czasu mieszania oraz budowy polimeru i jego lepkości a także od rodzaju organicznego modyfikatora MMT. Obszernej analizie poddano wpływ wymienionych czynników na strukturę i właściwości montmorylonitowych nanokompozytów na podstawie poliamidu — pierwszego semikrystalicznego polimeru, do którego wprowadzano modyfikowany MMT [28–33].

Poprawę właściwości mechanicznych, cieplnych i optycznych niemodyfikowanego PA 6 uzyskuje się wprowadzając do polimeru od 1 do 7 % MMT. Taki korzystny efekt przypisuje się dużej powierzchni właściwej i dużemu współczynnikowi kształtu MMT oraz dobrym oddziaływaniami na granicy faz polimer–napełniacz [1, 13, 20].

Celem naszych badań była analiza wpływu naprężeń ścinających, wytwarzanych przy użyciu prototypowych mieszalników: statycznego [34] i dynamicznego [35] na

strukturę i właściwości otrzymywanych nanokompozytów poliamidowo-montmorylonitowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Hydrolityczny PA 6 ($MFR(230\text{ }^{\circ}\text{C}, 3,16\text{ N}) = 3,13\text{ g}/10\text{ min}$) o nazwie handlowej Technyl C 306 NAT, produkcji ZWCH „Stilon” SA Gorzów Wlkp.;

— montmorylonit (MMT, produkcji Fluka), o zdolności wymiennej kationu 100 mmol/100 g, modyfikowany oktadecyloaminą wg metodyki opisanej w publikacji [36].

Przygotowanie próbek do badań

Granulat PA 6 wstępnie suszono w komorze termicznej w temp. 80 °C w ciągu 48 h. Nanokompozyty o zawartości 3,2 % mas. modyfikowanego MMT wytłaczano za pomocą jednoślimakowej wylączarki Brabender (średnica ślimaka 16 mm) typu FOD 234 o $L/D = 22:1$. Wykorzystywano przy tym cztery różne zestawy uplastyczniające: wylączarkę Brabender (WB), wylączarkę z zamontowanym mieszalnikiem statycznym (WB + MS), wylączarkę z zamontowanym mieszalnikiem dynamicznym (WB + MD) i wylączarkę z równocześnie zamontowanymi mieszalnikami dynamicznym i statycznym (WB + MD + MS). W każdym przypadku stosowano głowicę wylączarską z dyszą, nadającą wytłoczynie kołowy przekrój poprzeczny. Wymienione układy uplastyczniające zapewniały stałe, ale na różnym poziomie, wartości naprężenia (głównie ścinającego). W zestawie uplastyczniającym WB + WS szybkość ścinania wynosiła 50 s⁻¹, a w WB + MD 100 s⁻¹. W celu dobrego wymieszania odważanych z dokładnością do 0,001 g składników (PA 6 i MMT), przed wprowadzeniem do leja zasypowego wylączarki dodawano do nich aceton (ok. 100 ml/100 g surowców) i następnie dokładnie mieszano do chwili całkowitego odparowania rozpuszczalnika (do stałej masy naważki). W wyniku takiego postępowania proszek MMT „oblepiał” granulaty poliamidowy, co ułatwiało dozowanie go do leja zasypowego i nie powodowało pylenia. Kompozycje wytłaczano w temp. 235 ± 5 °C, w atmosferze azotu, z szybkością obrotową ślimaka mieszalnika statycznego 50 obr/min. Szybkość obrotowa ślimaka mieszalnika dynamicznego wynosiła 80 obr/min. Wytłoczyny chłodzono w powietrzu do temperatury pokojowej, po czym rozdrabniano przy użyciu młyna typu 25-16/51, produkcji firmy Tria (Włochy).

Znormalizowane próbki do badań właściwości mechanicznych wykonywano z zastosowaniem wtryskar-ki Engel (typu ES 80/20HLS, ze ślimakiem średnicy 22 mm i stosunku $L/D = 18$). Wszystkie próbki wtryskiwano w jednakowych warunkach, mianowicie: temperatura dyszy 240 °C, temperatura formy 65 °C, ciśnienie

wtrysku (hydrauliczne) 100 MPa, ciśnienie docisku 85 MPa, czas wtrysku 0,7 s, czas docisku 2 s, czas chłodzenia 30 s.

Metody badań

— Rzeczywistą zawartość MMT w kompozytach określano zgodnie z normą PN-EN ISO 3451-1:2000. Zawartość popiołu $[MMT_{pop}]$ wyrażoną w procentach masowych obliczano korzystając z równania:

$$[MMT_{pop}] = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100 \% \quad (1)$$

gdzie: m_0 — masa odważki kompozytu (g), m_1 — masa otrzymanego popiołu (g).

Uwzględniając poprawkę związaną z wodą strukturalną obecną w montmorylonicie, rzeczywistą zawartość MMT w kompozytach uzyskano ze wzoru [30]:

$$[MMT] = \frac{[MMT_{pop}]}{0,935} \quad (2)$$

Wynik stanowił średnią arytmetyczną z czterech oznaczeń.

— Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) nanokompozytów (po wytłaczaniu) oznaczano zgodnie z normą PN-EN ISO 1133:2006 w temp. 230 ± 1 °C i pod obciążeniem 2,16 kg, za pomocą plastometru MP-IIIRT-M produkcji rosyjskiej.

Charakterystyka strukturalna

— Obserwacje mikroskopowe i mikroanalizę rozkładu atomów krzemu wykonywano na powierzchniach przełomów otrzymanych w wyniku wymrożenia próbek w ciekłym azocie i następne ich złamanie. Przełomy naparowywano cienką warstewką węgla w napyłarce próżniowej Joel JEE 4B firmy JEOL (Japonia). Obrazy powierzchni przełomów rejestrowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Vega 5135MM firmy Tescan (Czechy), w kontraście elektronów wtórnych (SE) i odbitych (BSE), z zastosowaniem napięcia przyspieszającego 15 kV. Mapki rozkładu atomów krzemu uzyskano przy użyciu detektora energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) Prism 2000 oraz specjalistycznego komputera Avalon firmy Princeton Gamma Tech (USA) współpracującego z mikroskopem elektronowym. Mapki rejestrowano w czasie (ok. 20 min) wynikającym z natężenia impulsów promieniowania rentgenowskiego i pikselowego wymiaru mapek (512×512) w programie Spirit, pracującym w systemie Windows 2000.

— Strukturę nadcząsteczkową PA 6 oraz nanokompozytów obserwowano w świetle spolaryzowanym stosując mikroskop optyczny typu MPI 3, PZO (Warszawa). Oceniano próbki grubości ok. 50 μm , wycinane mikrotołem z rdzenia próbek wykorzystywanych do badań DSC.

— Badania rentgenowskie montmorylonitu oraz rdzenia wtryskiwanych próbek PA 6 i nanokompozytów wykonywano metodą szerokokątowego rozpraszania promieniowania (WAXS) za pomocą aparatu TUR M62 (Niemcy) przy użyciu lampy z katodą miedziową. Długość fali promieniowania wynosiła $\lambda = 1,5418$ Å (tzw. linia $\text{CuK}\alpha$), natężenie lampy 30 mA, napięcie między elektrodami 25 kV.

Właściwości termiczne

— Zawartość fazy krystalicznej oraz jej temperaturę topnienia oznaczano metodą różnicowej analizy termicznej wykorzystując mikrokalorimetr skaningowy typu DSC 821 (firmy Mettler Toledo). W celu uzyskania powtarzalnej historii termicznej, próbki poddawano cyklowi ogrzewanie—chłodzenie—ogrzewanie z szybkością 10 °C/min, w przedziale temp. 25—250 °C. Badania prowadzono w atmosferze azotu (50 ml/min). Temperaturę topnienia (T_m) oraz stopień krystaliczności (X_c) określano na podstawie krzywej DSC zarejestrowanej podczas drugiego ogrzewania próbek. Stopień krystaliczności obliczano na podstawie równania:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(1-\phi)\Delta H_m^0} \cdot 100 \% \quad (3)$$

gdzie: ΔH_m — entalpia topnienia badanej próbki (J/g), ϕ — udział masowy MMT w nanokompozycie, ΔH_m^0 — entalpia topnienia polimeru całkowicie krystalicznego.

Entalpia topnienia postaci krystalograficznych PA 6 ma zbliżone wartości (ΔH_m^0 postaci α wynosi 241 J/g, natomiast ΔH_m^0 postaci γ — 239 J/g), dlatego przyjęto średnią wartość entalpii równą 240 J/g [37].

Krzywe DSC zarejestrowane podczas chłodzenia posłużyły do wyznaczenia maksymalnej temperatury krystalizacji (T_{kr}).

W badaniach termogravimetrycznych (TGA) używano analizatora termicznego typu STA 409C firmy Netzsch (Niemcy). Próbki ogrzewano z szybkością 10 °C/min w przedziale temp. 25—600 °C, w atmosferze azotu (150 ml/min). Za temperaturę początku degradacji termicznej (T_d) przyjmowano wartość, w której ubytek masy próbki wynosił 5 % [38].

Właściwości mechaniczne

— Próby statycznego rozciągania wg PN-EN ISO 527-2:1998 wykonywano stosując maszynę wytrzymałościową Instron model 4481, współpracującą z programem komputerowym SERIE IX, rejestrującym wyniki pomiarów. Rozciągano znormalizowane próbki w postaci wioselek z prędkością 50 mm/min, w temp. 20 ± 3 °C.

— Udarność próbek o wymiarach $80 \times 10 \times 4$ mm, z karbem naciętym na frezarce laboratoryjnej, określano przy użyciu młota Charpy typ PW-5 firmy Instron, wg PN-EN ISO 179-1:2002 (U).

Badania właściwości mechanicznych wykonywano na próbkach zawierających $0,5 \pm 0,1$ % wody, a wynik stanowiła średnia arytmetyczna z dziesięciu oznaczeń.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Charakterystyka strukturalna

Z tabeli 1 wynika, że badane materiały zawierają 2,6–2,9 % mas. montmorylonitu.

Na rysunku 1 przedstawiono morfologię powierzchni przelomu oraz mapki rozkładu atomów krzemu montmorylonitu w nanokompozytach. Na tej podstawie można wnioskować o homogeniczności kompozycji polimerowej.

Dennis i współpracownicy [28] uważają, że na stopień dyspersji i rozwarstwienia płytek MMT w nanokompozytach z matrycą poliamidową, wytwarzanych metodą mieszania ze stopionym polimerem, wpływa zarówno rodzaj modyfikatora MMT, jak i konstrukcja wyciarkarki. Proces wytłaczania powinien być zatem optymalizowany ze względu na naprężenia ścinające a także czas mieszania składników. Zbyt duże naprężenia ścinające prowadzą bowiem do częściowej degradacji matrycy polimerowej oraz gorszej dyspersji napełniacza, zwiększenie zaś czasu przebywania kompozycji w wyciarkarce, w warunkach małych lub średnich naprężeń ścinających, poprawia dyspersję montmorylonitu w matrycy poliamidowej i pozwala na wniknięcie makrocząsteczek pomiędzy płytki napełniacza [28].

T a b e l a 1. Zawartość MMT w nanokompozytach PA6/MMT i ich wskaźnik szybkości płynięcia (MFR)
T a b l e 1. MMT contents in PA6/MMT nanocomposites and their melt flow rates (MFR)

Zestaw uplastyczniający ^{*)}	WB	WB + MS	WB + MD	WB + MD + MS
Zawartość MMT, % mas.	$2,57 \pm 0,16$	$2,74 \pm 0,07$	$2,76 \pm 0,21$	$2,87 \pm 0,08$
MFR (230 °C; 2,16 kg), g/10 min	8,9	11,9	17,8	25,7

^{*)} Oznaczenia zestawów uplastyczniających por. tekst.

W naszych badaniach, w przypadku zestawu uplastyczniającego WB, ze względu na stosunkowo małe naprężenia ścinające i krótki czas mieszania składników (ok. 30 s), nie uzyskano jednorodnego zdyspergowania MMT w matrycy poliamidowej. W tych nanokompozytach „skupiska” atomów krzemu miały wymiary 9–38 μm (rys. 1a i 1b). W kompozytach wytłaczanych z zastosowaniem zestawu uplastyczniającego WB + MS naprężenia były większe i czas „kontaktu” składników dłuższy (ok. 2 min), co spowodowało lepsze zdyspergowanie MMT w matrycy; wymiary aglomeratów atomów krzemu wynoszą tu 6–11 μm (rys. 1c i 1d). Trzyminutowe mieszanie składników przy użyciu zestawu uplastyczniającego WB + MD skutkowało stosunkowo dobrym zdyspergowaniem MMT — wymiary aglomeratów mieściły się w przedziale 9–29 μm (rys. 1e i 1f). Najbardziej jednorodne zdyspergowanie MMT oraz naj-

mniej wymiary „skupisk” atomów krzemu (3–5,8 μm) stwierdzono w próbkach nanokompozytów wytłaczanych za pomocą zestawu uplastyczniającego WB + MD + MS (rys. 1g i 1h). W tym przypadku naprężenia ścinające oraz czas mieszania były największe.

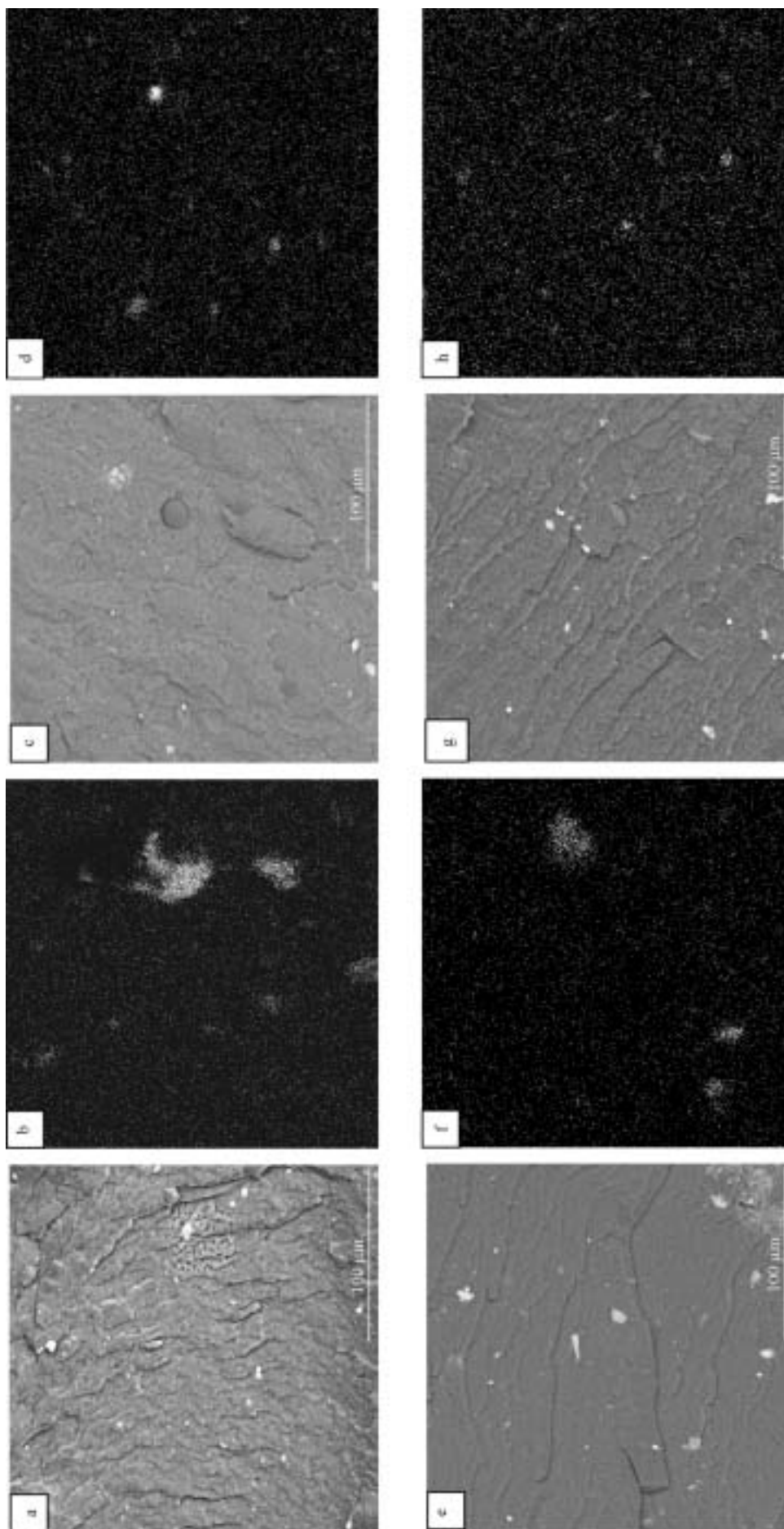
T a b e l a 2. Parametry wyznaczone na podstawie termogramów DSC oraz udział w rdzeniu próbek postaci krystalograficznej γ (Y_γ)
T a b l e 2. Parameters determined on the basis of DSC thermograms and part of γ crystallographic form in sample core (Y_γ)

Próbka	$T_{kr}^{*)}$ °C	$T_m^{*)}$ °C	ΔH_m J/g	X_c %	Y_γ %
PA 6	190,5	226,5	63,90	26,6	20,3
PA 6/MMT (WB)	193,0	227,0	63,52	27,3	39,4
PA 6/MMT (WB + MS)	192,5	225,5	69,30	29,8	36,7
PA 6/MMT (WB + MD)	192,5	225,5	63,29	27,2	33,5
PA 6/MMT (WB + MD + MS)	192,0	225,5	58,82	25,3	34,0

^{*)} Dokładność pomiaru $\pm 0,5$ °C.

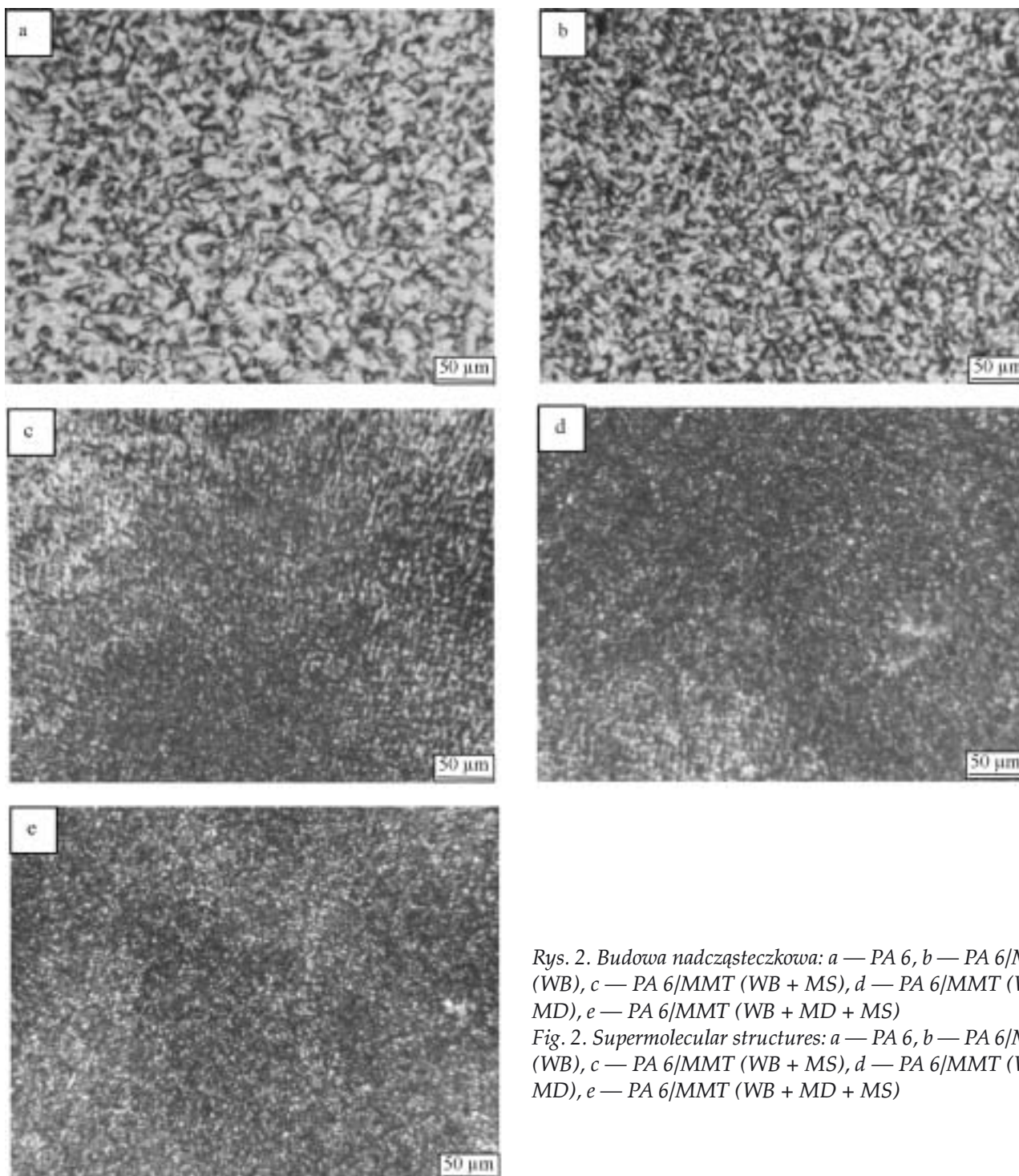
Ruchliwość segmentów makrocząsteczek semikrystalicznych polimerów w fazie amorficznej, a także nukleacja i wzrost krystalitów zależą od metody ich wytwarzania oraz historii termicznej próbki [29, 39–41]. Czynniki te wpływają także na właściwości termiczne semikrystalicznych polimerów. W tabeli 2 zestawiono parametry wyznaczone na podstawie krzywych DSC, zarejestrowanych podczas chłodzenia i drugiego ogrzewania próbek. Wiadomo, że krystalizacja polimerów różni się w sposób istotny od krystalizacji związków

małocząsteczkowych. Procesy krystalizacji i topnienia tych ostatnich przebiegają na ogół w ściśle określonej temperaturze a wartość ich temperatury krystalizacji zwykle równa się wartości temperatury topnienia. Krystalizacja zaś polimerów z powodu łańcuchowej budowy makrocząsteczek jest procesem bardziej skomplikowanym. Znaczna długość łańcuchów utrudnia ruchy segmentów makrocząsteczek, w efekcie proces zawsze rozpoczyna się w warunkach dużego przechłodzenia stopu (10–100 °C), w stosunku do temperatury topnienia polimeru [38]. Jeżeli napełniacz wprowadzony do stopionego semikrystalicznego polimeru podwyższa temperaturę krystalizacji matrycy, wpływa na zmniejszenie wymiarów agregatów polikrystalicznych oraz zwiększa udział fazy krystalicznej, to znaczy, że pełni on rolę czynnika nukleującego, na którym tworzą się heterogeniczne zarodki krystalizacji [39].



Rys. 1. Mikrografografie SEM powierzchni przelomów (a, c, e, g) i mapy rozkładu atomów krzemu (b, d, f, h) w nanokompozytach PA 6/MMT wytlaczanych przy użyciu zestawu uplastyczniającego: a, b — (WB), c, d — (WB + MS), e, f — (WB + MD), g, h — (WB + MD + MS)

Fig. 1. SEM micrographs of fractures' surfaces (a, c, e, g) and mapping of silicon atoms distributions (b, d, f, h) in PA 6/MMT nanocomposites prepared with use of plasticizing system: a, b — (WB), c, d — (WB + MS), e, f — (WB + MD), g, h — (WB + MD + MS)



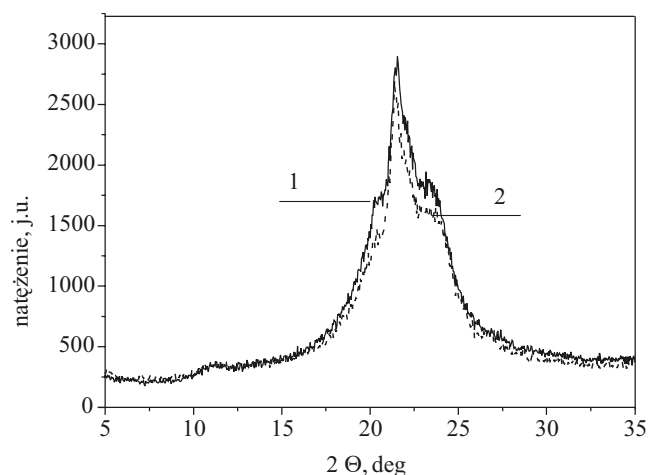
Rys. 2. Budowa nadcząsteczkowa: a — PA 6, b — PA 6/MMT (WB), c — PA 6/MMT (WB + MS), d — PA 6/MMT (WB + MD), e — PA 6/MMT (WB + MD + MS)

Fig. 2. Supermolecular structures: a — PA 6, b — PA 6/MMT (WB), c — PA 6/MMT (WB + MS), d — PA 6/MMT (WB + MD), e — PA 6/MMT (WB + MD + MS)

Temperatura krystalizacji nanokompozytów (T_{kr}) jest niewiele wyższa niż niemodyfikowanego PA 6 i nie zależy od zastosowanego zestawu uplastyczniającego (por. tabela 2). Stopień krystaliczności nanokompozytów (X_c) jest na ogół większy od X_c niemodyfikowanego PA 6.

Potwierdzeniem nukleującego wpływu montmorylonitu na strukturę krystaliczną matrycy poliamidowej są obserwacje budowy nadcząsteczkowej badanych materiałów (rys. 2). Jak widać, im bardziej jednorodny jest zdyspergowanie MMT w matrycy polimerowej, tym mniejsze są wymiary sferolitów.

O strukturze krystalicznej PA 6 decyduje konfiguracja wiązań wodorowych, powstających między grupami amidowymi sąsiadujących makrocząsteczek. Jedną z charakterystycznych cech takiej struktury jest polimorfizm krystalograficzny, czyli zdolność do wykształcania różnych odmian sieci przestrzennej [42–44]. Poliamid 6 może krystalizować w dwóch postaciach krystalograficznych: termodynamicznie bardziej stabilnej jednoskośnej α oraz mniej stabilnej pseudoheksagonalnej γ . Różnią się one stopniem i doskonałością uporządkowania segmentów makrocząsteczek [42]. Szybkie chłodze-



Rys. 3. Dyfraktogramy rentgenowskie rdzenia próbek: 1 — PA 6, 2 — nanokompozytu PA 6/MMT (WB + MD)
 Fig. 3. Diffraction patterns of samples cores: 1 — PA 6, 2 — PA 6/MMT (WB + MD) nanocomposite

nie i niższa temperatura krystalizacji sprzyja powstawaniu postaci γ , natomiast powolne chłodzenie i wyższa temperatura krystalizacji uprzywilejowuje tworzenie się postaci α [30, 42]. Od dawna znaną możliwością występowania w PA 6 obu tych postaci krystalograficznych zainteresowano się ponownie po opublikowaniu pionierskich prac badaczy z koncernu Toyota, dotyczących nanokompozytów poliamidowo-montmorylonitowych [32, 33]. Z wielu badań prowadzonych w różnych ośrodkach naukowych wynika, że nanonapełniacze mogą zmieniać strukturę krystaliczną osnowy poliamidowej, a to z kolei ma wpływ na właściwości wytrzymałościowe i cieplne materiału [27, 30, 44].

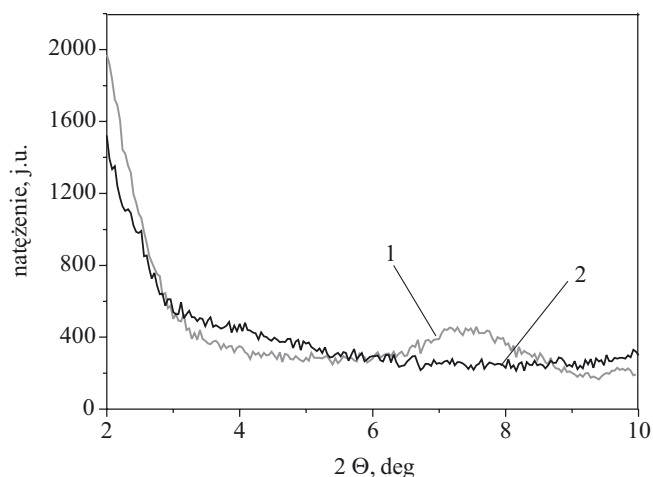
T a b e l a 3. Temperatura początku degradacji (T_d) niemodyfikowanego PA 6 i nanokompozytów PA 6/MMT
 T a b l e 3. Degradation onset temperature (T_d) of unmodified PA 6 and PA 6/MMT nanocomposites

Próbka	PA 6	PA 6/MMT (WB)	PA 6/MMT (WB + MS)	PA 6/MMT (WB + MD)	PA 6/MMT (WB + MD + MS)
T_d , °C	378,0	377,0	383,5	390,0	391,5

Na rysunku 3 przedstawiono przykładowe dyfraktogramy rentgenowskie czystego PA 6 i nanokompozytu PA 6/MMT (WB + MD). Na dyfraktogramach rdzenia obu próbek występują trzy piki: dwa przy 2θ ok. 20° i 24° odpowiadające postaci krystalograficznej α oraz przy 2θ ok. $21,5^\circ$ przypisany postaci γ . Jest to zjawisko charakterystyczne dla próbek wtryskiwanych i potwierdza wyniki uzyskiwane przez innych badaczy [29, 40]. Rozdzielając metodą Lorentza potrójne piki na dyfraktogramach rentgenowskich na składowe oznaczano udział postaci krystalograficznej γ w rdzeniu próbek (F_γ), jako stosunek powierzchni pod linią dyfrakcyjną piku posta-

ci γ (F_γ) do powierzchni obu pików postaci α oraz piku postaci γ ($F_\alpha + F_\gamma$).

Na podstawie analizy wartości temperatury początku degradacji (T_d) (tabela 3) stwierdzono, że w nanokompozytach PA 6/MMT udział postaci krystalograficznej γ jest większy niż w niemodyfikowanym PA 6, co wynika z ograniczanej przez cząstki napełniacza, mniejszej ruchliwości segmentów makrocząsteczek, które porządkują się w postać krystalograficzną γ [37, 45].

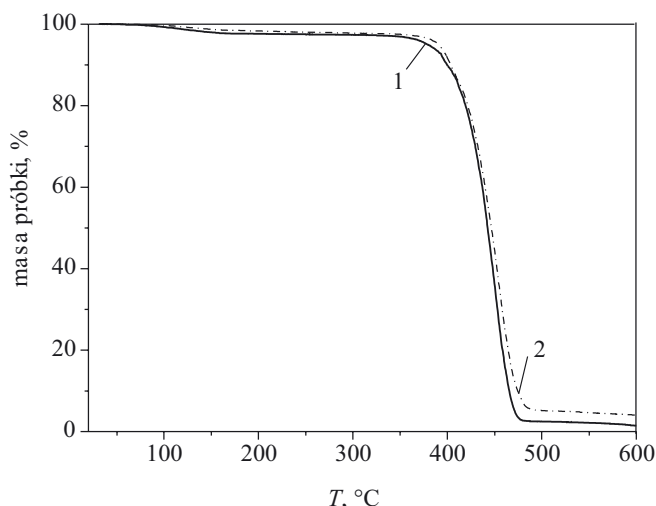


Rys. 4. Dyfraktogramy rentgenowskie: 1 — MMT, 2 — nanokompozyt PA 6/MMT (WB + MD)
 Fig. 4. Diffraction patterns of: 1 — MMT, 2 — PA 6/MMT (WB + MD) nanocomposite

Rysunek 4 przedstawia przykładowe dyfraktogramy rentgenowskie montmorylonitu oraz nanokompozytu PA 6/MMT (WB + MD). Brak na dyfraktogramie PA 6/MMT (krzywa 2) charakterystycznego piku d_{001} montmorylonitu przy 2θ ok. $6-7^\circ$ (krzywa 1) może świadczyć o tym, że podczas wytwarzania nanokompozytów nastąpiło rozwarstwienie (interkalacja i eksfoliacja) płytek nanonapełniacza w matrycy poliamidowej [30, 46, 47].

Właściwości termiczne

W wielu publikacjach można znaleźć doniesienia, że montmorylonit zwiększa stabilność termiczną matrycy polimerowej [48—52]. Przykładowe krzywe termogravimetryczne PA 6 i nanokompozytu PA 6/MMT (WB + MS) przedstawiono na rys. 5. Stwierdzono, że montmorylonit zwiększa wartości temperatury początku degradacji (T_d) tych nanokompozytów, w których jest dobrze zdyspergowany. Pramoda i współpr. [53] uważają, że poprawa stabilności termicznej matrycy polimerowej następuje tylko wówczas, gdy cząstki napełniacza są zdyspergowane na poziomie nanometrycznym, natomiast w przypadku aglomeratów nanocząstek zwiększenie temperatury początku degradacji termicznej matrycy jest niewielkie.



Rys. 5. Krzywe termograficzne: 1 — PA6, 2 — nanokompozyt PA6/MMT (WB+MD)

Fig. 5. Thermogravimetric curves of: 1— PA6, 2 — PA6/MMT (WB+MD) nanocomposite

Właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne PA 6 zależą m.in. od jego struktury krystalicznej, przede wszystkim zawartości fazy krystalicznej, wymiarów sferolitów oraz postaci krystalograficznych. Odnotowana w wielu publikacjach poprawa właściwości mechanicznych nanokompozytów poliamidowo-montmorylonitowych (zwiększenie wytrzymałości i modułu sprężystości przy rozciąganiu) może być związana ze strukturą krystaliczną matrycy modyfikowanej montmorylonitem i/lub z efektem wzmacniającym samego napełniacza [1, 21, 27, 37].

Tabela 4. Statyczne właściwości mechaniczne PA 6 i nanokompozytów PA 6/MMT

T a b e l e 4. Static mechanical properties of unmodified PA 6 and PA 6/MMT nanocomposites

Próbka	Próba rozciągania			Udar- ność z kar- bem kJ/m ²
	wytrzy- małość doraźna MPa	moduł sprę- żystości MPa	wydłu- żenie %	
PA 6	57,0 ± 1,0	1102 ± 32	103 ± 5	36,2 ± 2,1
PA 6/MMT (WB)	77,0 ± 1,5	1355 ± 27	29 ± 2	6,8 ± 0,6
PA 6/MMT (WB + MS)	87,0 ± 2,0	1625 ± 25	24 ± 4	9,0 ± 0,8
PA 6/MMT (WB + MD)	71,0 ± 2,1	1376 ± 21	16 ± 2	7,2 ± 1,1
PA 6/MMT (WB + MD + MS)	72,0 ± 2,0	1218 ± 40	15 ± 4	6,9 ± 1,2

Wyniki oznaczeń cech wytrzymałościowych w próbie statycznego rozciągania oraz odporności na obciążenia udarowe zestawiono w tabeli 4. Jak widać, wytrzymałość doraźna i moduł sprężystości przy rozciąganiu nanokompozytów są większe niż niemodyfikowanego

PA 6 i zależą od zastosowanego zestawu uplastyczniającego. Najwyższymi wartościami obu tych cech charakteryzowały się próbki PA 6/MMT (WB + MS), w przypadku której stwierdzono też największą zawartość fazy krystalicznej (por. tabela 2). Nanokompozyt ten wykazywał o ok. 53 % większą wytrzymałość i o ok. 48 % większy moduł sprężystości niż niemodyfikowany PA 6 (tabela 4). Wzmocnienie matrycy PA 6 stwierdzono pomimo znacznego udziału w nanokompozytach odmiany krystalograficznej γ (tabela 2), która, jak wiadomo, jest odmianą bardziej elastyczną. Należy to przypisać dużej wartości współczynnika kształtu rozwarstwowanego montmorylonitu [30, 47]. Można przypuszczać, że mimo obecności aglomeratów MMT w matrycy poliamidowej (por. rys. 1 d), znaczna część napełniacza uległa rozwarstwieniu (eksfoliacji).

Z danych w tabeli 4 wynika, że próbki nanokompozytów wytłaczanych przy użyciu zestawów WB + MD oraz WB + MD + MS, pomimo bardziej jednorodnego zdyspergowania MMT, charakteryzują się mniejszymi wartościami wytrzymałości i modułu sprężystości przy rozciąganiu niż pozostałe dwa nanokompozyty. Analiza dyfraktogramów rentgenowskich (por. rys. 4) wskazuje na interkalację i eksfoliację warstw montmorylonitu, zatem za pogorszenie wytrzymałości tych materiałów jest prawdopodobnie odpowiedzialna częściowa degradacja makrocząstek spowodowana zbyt dużymi naprężeniami ścinającymi. W celu potwierdzenia tej hipotezy, należałoby określić średni ciężar cząsteczkowy (M) matrycy poliamidowej, na przykład metodą lepkościową. Jednak ze względu na bardzo dużą powierzchnię właściwą nanometrycznych cząstek montmorylonitu, dokładne wyekstrahowanie PA 6 z nanokompozytu jest niemożliwe, a w takim przypadku oznaczenie M byłoby obciążone znacznym błędem [47]. Pośrednio, potwierdzeniem częściowej degradacji makrocząstek w omawianych nanokompozytach są uzyskane wartości MFR (por. tabela 1). Wiadomo bowiem, że MFR stanowi przybliżoną miarę lepkości polimeru w stanie stopionym, a zatem i średniego ciężaru cząsteczkowego; wskaźnik szybkości płynięcia zwiększa się, gdy M się zmniejsza [54].

Analiza wartości wydłużenia przy zerwaniu i udarowości próbek z karbem (por. tabela 4) potwierdza powszechnie przyjmowany pogląd, że nanokompozyty polimerowo-montmorylonitowe są bardziej kruche niż ich czyste polimerowe odpowiedniki [33, 47, 55]. Fornes i współpr. [56] uważają, że w toku wytłaczania nanokompozytów w wysokiej temperaturze (ok. 250 °C), modyfikowany montmorylonit katalizuje procesy degradacji makrocząstek polimeru, co jest przyczyną zwiększenia kruchości tych materiałów. Drugim istotnym czynnikiem, powodującym wzrost kruchości są powstające w nanokompozycie aglomeraty nanocząstek. Ze względu na mniejszą powierzchnię kontaktu, aglomeraty zmniejszają zdolność do tworzenia się wiązań między napełniaczem i matrycą, zmniejszają też współczynnik

kształtu. Ponadto, na granicy takich aglomeratów występuje znaczna koncentracja naprężeń i pod wpływem zewnętrznych obciążeń następuje przedwczesne zniszczenie materiału.

PODSUMOWANIE

Mapy rozkładu atomów krzemu w montmorylonicie dostarczają informacji o stopniu zdyspergowania napełniacza w matrycy poliamidowej, który w sposób wyraźny zależy od naprężeń ścinających i czasu mieszania. Parametry wytłaczania nanokompozytów PA 6/MMT należy zatem optymalizować z punktu widzenia zarówno naprężeń ścinających, jak i czasu mieszania. Zbyt duże naprężenia ścinające prowadzą do częściowej degradacji makrocząsteczek PA 6, co może być jedną z przyczyn kruchego pęknięcia tych materiałów. Pomimo większej wytrzymałości doraźnej i większego modułu sprężystości przy rozciąganiu oraz lepszej termostabilności, dużo mniejsze wartości udarowości i wydłużenia nanokompozytów poliamidowo-montmorylonitowych niż niemodyfikowanego PA 6, mogą ograniczać zastosowanie takich materiałów w przypadkach gdy wymagana jest ich dobra odporność na uderzenia, np. w elementach maszyn.

LITERATURA

[1] Alexandre M., Dubois P.: *Mater. Sci. Eng., Reports: A Review* J. 2000, **28**, 1. [2] Gleiter H.: *Acta Mater.* 2000, **48**, 1. [3] Gołębiewski J.: *Przem. Chem.* 2004, **83** (nr 1), 15. [4] Gołębiewski J., Różański A., Gałęski A.: *Polimery* 2006, **51**, 374. [5] Piękowski J., Kiersnowski A., Dołęga J.: *Polimery* 2006, **51**, 704. [6] Baldi F., Bignotti F., Tieghi G., Riccò T. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **99**, 3406. [7] Liu L., Jia D., Luo Y., Guo B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **99**, 1905. [8] Kacperski M.: *Polimery* 2003, **48**, 85. [9] Gao F., Beyer G., Yuan Q.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **89**, 559. [10] Galeski A., Piorkowska E.: *Polimery* 2007, **52**, 323. [11] Oleksy M., Heneczkowski M., Galina H.: *Polimery* 2006, **51**, 799. [12] Kacperski M.: *Polimery* 2002, **47**, 801. [13] Becker O., Varley R., Simon G.: *Polymer* 2002, **43**, 4365. [14] Drzycimska A., Spychaj T.: *Polimery* 2008, **53**, 169. [15] Tjong S. C., Meng Y. Z.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2003, **41**, 1476. [16] Dondero W. E., Gorga R. E.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2006, **44**, 864. [17] Musto P., Ragosta G., Scarinzi G., Mascia L.: *Polymer* 2004, **45**, 1697. [18] Uhl F. M., Yao Q., Nakajima H., Manias E., Wilkie C. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **89**, 70. [19] Chae D. W., Oh S. G., Kim B. C.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2004, **42**, 790. [20] Li T.-C., Ma J., Wang M., Tjiu W. C., Liu T., Huang W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **103**, 1191.

[21] García-López D., Gobernado-Mitre I., Fernández J. F., Merino J. C., Pastor J. M.: *Polymer* 2005, **46**, 2758. [22] Wan C., Zhang Y., Zhang Y.: *Polym. Testing* 2004, **23**, 299. [23] Guo B., Jia D., Cai C.: *Eur. Polym. J.* 2004, **40**, 1743. [24] Uthirakumar P., Nahm K. S., Hahn Y. B., Lee Y. S.: *Eur. Polym. J.* 2004, **40**, 2437. [25] Yang F., Ou Y., Yu Z.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 355. [26] Manoj P., Kumar S. S., Kumar S. B., Kumar B. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **87**, 2216. [27] Cho J. W., Paul D. R.: *Polymer* 2001, **42**, 1083. [28] Dennis H. R., Hunter D. L., Chang D., Kim S., White J. L., Cho J. W., Paul D. R.: *Polymer* 2001, **42**, 9513. [29] Fornes T. D., Yoon P. J., Hunter D. L., Keskkula H., Paul D. R.: *Polymer* 2002, **43**, 5915. [30] Fornes T. D., Yoon P. J., Keskkula H., Paul D. R.: *Polymer* 2001, **42**, 9929.

[31] Karaman V. M., Privalko V. P., Privalko E. G., Lehmann B., Friedrich K.: *Macromol. Symp.* 2005, **221**, 85. [32] Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.: *J. Mater. Res.* 1993, **8**, 1174. [33] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O.: *J. Mater. Res.* 1993, **8**, 1179. [34] Jurkowski B., Kelar K., Ciesielska D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 719. [35] Pesetski S. S., Jurkowski B., Krivoguz Y. M., Urbanowicz R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **65**, 1493. [36] Kelar K., Jurkowski B., Mencil K.: *Polimery* 2005, **50**, 36. [37] Fornes T. D., Paul D. R.: *Polymer* 2003, **44**, 3945. [38] Liu H., Zhang W., Zheng S.: *Polymer* 2005, **46**, 157. [39] Wunderlich B.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 383. [40] Yalcin B., Cakmak M.: *Polymer* 2004, **45**, 2691.

[41] Yalcin B., Valladares D., Cakmak M.: *Polymer* 2003, **44**, 6913. [42] Wu T. Z., Liao C. S.: *Macromol. Chem. Phys.* 2000, **201**, 2820. [43] Hu X., Zhao X.: *Polymer* 2004, **45**, 3819. [44] Bureau M. N., Denault J., Cole K. C., Enright G. D.: *Polym. Eng. Sci.* 2002, **42**, 1897. [45] Lincoln D. M., Vaia R. A., Wang Z.-G., Hsiao B. S., Krishnamoorti R.: *Polymer* 2001, **42**, 9975. [46] Wu T.-M., Wu J.-Y.: *J. Macromol. Sci. — Physics* 2002, **B41**, 17. [47] He Ch., Liu T., Tjiu W. Ch., Sue H.-J., Yee A. F.: *Macromolecules* 2008, **41**, 193. [48] Gilman J. W.: *Appl. Clay Sci.* 1999, **15**, 31. [49] Guo B., Jia D., Cai C.: *Eur. Polym. J.* 2004, **40**, 1743. [50] Qin H., Su Q., Zhang S., Zhao B., Yang M.: *Polymer* 2003, **44**, 7533.

[51] Tang Y., Hu Y., Song L., Zong R., Gui Z., Chen Z., Fan W.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **82**, 127. [52] Filho F. G. R., Melo T. J. A., Rabello M. S., Silva S. M. L.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **89**, 383. [53] Pramoda K. P., Liu T., Liu Z., He C., Sue H.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **81**, 47. [54] Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, WNT, Warszawa 1995. [55] Garcia M., de Rooij M., Winnubst L., van Zyl W. E., Verweij H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **92**, 1855. [56] Fornes T. D., Yoon P. J., Paul D. R.: *Polymer* 2003, **44**, 754.

Otrzymano 25 II 2008 r.