

REGINA JEZIÓRSKA^{*)}, BARBARA ŚWIERZ-MOTYSIA, MARIA ZIELECKA, MACIEJ STUDZIŃSKIInstytut Chemii Przemysłowej
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Nanokompozyty poliamid/nanokrzymionka o budowie sferycznej

Streszczenie — Otrzymano nanokompozyty poliamidu 6 z nanocząstkami krzymionki (SGS) o budowie sferycznej, różniące się zawartością (od 0,5 % do 4 % mas.) napełniacza oraz wymiarami jego cząstek (60, 100 lub 130 nm). Określono wpływ obu tych parametrów na właściwości użytkowe produktu na podstawie oceny masowego wskaźnika szybkości płynięcia (*MFR*), statycznych i dynamicznych właściwości mechanicznych, odporności cieplnej i chemicznej, palności oraz chłonności wody. Wykazano, że dzięki zastosowanej metodzie wytwarzania nanokompozytu, tj. wytłaczania przy użyciu ścinająco-mieszającej konfiguracji ślimaków wytłaczarki jest możliwe uzyskanie równomiernego rozproszenia cząstek SGS w nanokompozycie, co powoduje znaczne polepszenie badanych właściwości. Stwierdzono, że cechy nanokompozytów różnią się w zależności od zawartości i wymiarów cząstek napełniacza, przy czym SGS o wymiarach 60 nm wykazują tendencję do tworzenia aglomeratów a nanokompozyty PA/SGS z udziałem 4 % SGS o wymiarach 130 nm charakteryzują się najlepszym zespołem badanych właściwości.

Słowa kluczowe: poliamid 6, nanokrzymionka, nanokompozyty, dyspersja, właściwości mechaniczne, właściwości użytkowe.

POLYAMIDE/SPHERICAL NANOSILICA NANOCOMPOSITES

Summary — Nanocomposites of polyamide 6 and spherical silica nanoparticles (SGS) (Fig. 2), differing in filler content (0.5–4 wt. %) and filler particle size (60, 100 or 130 nm) (Fig. 1, Table 1) were prepared. The effects of both these parameters on the product functional properties [melt flow rate (*MFR*), static and dynamic mechanical properties, thermal stability, chemical resistance, flammability and water absorption (Table 2–10, Fig. 4, 5)] were determined. It was demonstrated that thanks to the method of nanocomposites' preparation, *i.e.* extrusion with shearing — mixing configuration of the screws, it was possible to obtain SGS particles uniformly dispersed in nanocomposite (Fig. 3) leading to significant improvement in the properties studied. It was found that nanocomposites features varied dependently on the filler content and size of its particles. SGS particles of 60 nm dimension showed the tendency to agglomerate. PA/SGS composites containing 4 wt. % of SGS of 130 nm size showed the best set of properties.

Key words: polyamide 6, nanosilica, nanocomposites, dispersion, mechanical properties, functional properties.

NANOKRZYMIONKA — CHARAKTERYSTYKA I METODY OTRZYMYWANIA

Kompozyty polimerowe z nanocząstkami są stosunkowo nową jakościowo grupą materiałów otrzymywanych zazwyczaj w wyniku modyfikacji konwencjonalnych tworzyw polimerowych na drodze zdyspergowania w osnowie polimerowej dodatków rozdrobionych do wymiarów nanocząstek. Zdecydowanie większa powierzchnia właściwa (nawet 1000 razy) nanonapełniaczy w porównaniu z powierzchnią właściwą napełniaczy tradycyjnych skutkuje ich silniejszym oddziaływaniem z powierzchnią polimeru. Cząstki nanonapełniacza powinien charakteryzować co najmniej jeden wymiar w skali nano — przykładem jest tu warstwowy

krzymian lub glinka [1, 2] — mogą to być także dwa wymiary, np. nanorurki węglowe lub nawet trzy, np. cząstki krzymionek i siloksanów. Ponadto, w celu zapewnienia jak największego kontaktu powierzchni polimeru i nanonapełniacza należy go bardzo dobrze zdyspergować w osnowie polimerowej [3, 4].

Kompozyty wytworzone z kilkuprocentową zawartością nanonapełniaczy (3–7 % mas.) wykazują unikatowy zespół cech, zyskują przy tym, w porównaniu z cechami nienapełnionych polimerów, lepsze właściwości barierowe, znacznie lepsze mechaniczne i optyczne, większą odporność cieplną i chemiczną, zmniejszoną palność oraz mniejszy współczynnik rozszerzalności liniowej. Aby uzyskać podobny efekt w przypadku konwencjonalnych napełniaczy konieczne jest ich użycie w dużo większych ilościach (kilkadziesiąt procent) [1, 3].

^{*)} e-mail: regina.jeziorska@ichp.pl

Wspomniane korzyści tłumaczą rosnące zainteresowanie materiałami nanokompozytowymi, pomimo negatywnych aspektów związanych ze stosowaniem nanonapełniaczy, tj. ich wysokiego kosztu, ograniczonej dostępności oraz trudności w osiągnięciu odpowiedniego stopnia dyspersji w osnowie polimerowej [5, 6]. Ciekawym rozwiązaniem w technologii otrzymywania nanokompozytów polimerowych jest wykorzystanie krzemianów o założonym jednorodnym rozkładzie wymiarów cząstek o budowie sferycznej, określonej powierzchni właściwej oraz wybranym rodzaju i znanej zawartości grup funkcyjnych [7, 8]. Rodzaj grup funkcyjnych dobiera się w zależności od typu napełnianego polimeru — najczęściej stosuje się nanonapełniacze z udziałem grup pochodzących od organicznych bezwodników kwasowych, a także grup aminowych lub izocyjanianowych [9—12].

Najważniejsze metody wytwarzania nanocząstek krzemionkowych to:

— Piroliza tetraalkoksylanu lub tertrachlorosilanu w obecności wody — produktem jest sproszkowana nanokrzemionka [13]. Zastosowanie tak otrzymanych nanocząstek w charakterze nanonapełniaczy jest utrudnione przez ich intensywną agregację i nawet proces stabilizacji zmniejszający tę tendencję do tworzenia skupisk nie rozwiązuje problemu całkowicie. Budowa cząstek takiej nanokrzemionki odbiega od sferycznej, a ponadto wydzielenie frakcji o jednorodnym wymiarze wymaga dużego nakładu pracy. Funkcjonalizacja w tym przypadku jest możliwa w wyniku modyfikacji powierzchni odpowiednim silanem karbofunkcyjnym.

— Strącanie krzemionki z roztworu krzemianu sodowego w środowisku kwaśnym [14]. Wadą tego procesu jest duży rozrzut wymiarów cząstek nanokrzemionki; grupy funkcyjne wprowadza się modyfikując powierzchnię cząstek karbofunkcyjnymi silanami.

— Metoda zol-żel stwarzająca wiele możliwości syntezy nanomateriałów krzemionkowych, w tym także funkcjonalizowanych i domieszkowanych atomami metali [15].

Największą trudnością w technice zol-żel jest to, że reakcje hydrolizy i kondensacji biegną równolegle, co prowadzi do określonego układu stanów równowagi [16]. Sterowanie procesami zol-żel zależnymi od szeregu parametrów, takich jak stosunek ilości wody do ilości prekursorów, wartość pH, obecność domieszek oraz szybkość mieszania wymaga dużego doświadczenia i znajomości współzależności wpływów poszczególnych czynników.

Dzięki specyfice metody zol-żel można — zmieniając warunki reakcji, np. stosunek molowy reagentów lub wartość pH mieszaniny reakcyjnej — otrzymać nanoproszki krzemionkowe (od bezpostaciowego ksero- lub aerożelu poprzez materiały powłokowe i włókna do monodispersyjnych nanosfer), w sposób istotny różniące się strukturą i właściwościami fizycznymi. Struktura

i porowatość a także kształt oraz wielkość porów wytwarzanych cząstek zależy w dużym stopniu od wartości pH [17], mianowicie w środowisku kwaśnym uzyskuje się materiały o porach wąskich i podłużnych (szczelinowych), środowisko zasadowe natomiast sprzyja tworzeniu porów cylindrycznych. Substancje pomocnicze dodawane do środowiska reakcji w toku syntezy także wpływają na wymiary porów i ich rozrzut. Warunki suszenia to również istotny czynnik warunkujący porowatość otrzymywanych metodą zol-żel nanocząstek. Średniej wielkości, tzw. kserożele powstają w wyniku odparowania rozpuszczalników w warunkach normalnych, w warunkach krytycznych zaś tworzą się bardzo porowate aerożele.

Klasycznym sposobem wytwarzania krzemionki o budowie sferycznej i wymiarze cząstek od 0,5 μm do 2 μm jest metoda Stöbera polegająca na prowadzeniu procesu zol-żel w środowisku amoniaku [18]. Niedogodność tej techniki stanowi mała powtarzalność oraz duży rozrzut wymiarów cząstek otrzymanej krzemionki.

Na tym tle na szczególną uwagę zasługują opracowane w Instytucie Chemii Przemysłowej (IChP) oryginalne sposoby uzyskiwania niefunkcjonalizowanych i funkcjonalizowanych nanoproszków krzemionkowych o unikatowych właściwościach [19], z centrami aktywnymi wokół jonów tytanu [20] oraz z wnękami, o zaprogramowanym kształcie i wielkości cząstek. Odpowiednie sterowanie zaprojektowanym w IChP procesem zol-żel pozwala na otrzymanie nanokrzemionki o założonym jednorodnym rozkładzie wymiarów cząstek o budowie sferycznej, określonej powierzchni właściwej oraz wybranym rodzaju i znanej zawartości grup funkcyjnych, co z kolei ułatwia wytworzenie nanokompozytu o oczekiwanej korzystnej charakterystyce gwarantującej wysoką jakość produktu.

Przedmiotem przedstawionej w niniejszym artykule pracy było zbadanie wpływu wymiarów cząstek nanokrzemionki o budowie sferycznej (uzyskanej we własnym zakresie) oraz ich udziału w nanokompozytach z poliamidem 6 wytwarzanych w procesie wytłaczania dwuślimakowego współbieżnego, na strukturę, właściwości mechaniczne i cieplne, a także palność, odporność chemiczną i chłonność wody takich kompozytów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Poliamid 6 (PA, Tarnamid T-27), granulatu o barwie naturalnej, masowy wskaźnik szybkości płynięcia $MFR_{230}^{\circ\text{C}}/0,32\text{ kg} = 2,8\text{ g}/10\text{ min}$ (Zakłady Azotowe Tarnów Mościce S.A. w Tarnowie);

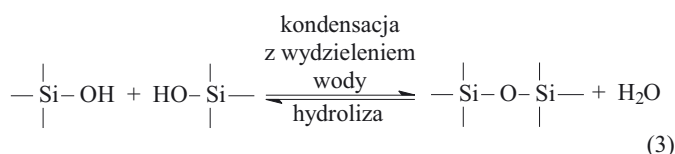
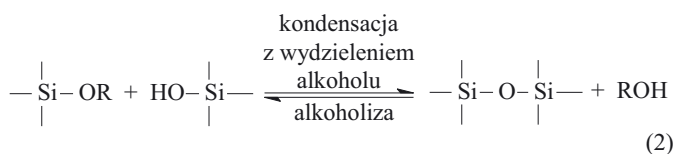
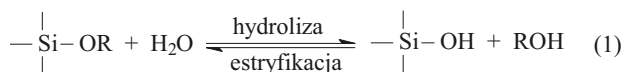
— Tetraetoksylan (TES-28, Wacker);

— Etanol bezwodny cz. (POCh Gliwice);

— Woda amoniakalna cz., 25-proc. roztwór wodny (POCh Gliwice).

Wytwarzanie nanokrzemionek

Nanokrzemionki (SGS) o zróżnicowanych wymiarach cząstek (60, 100 lub 130 nm) otrzymywano metodą zol-żel w skali wielkolaboratoryjnej we własnym zakresie, zgodnie z [19]. Proces prowadzono w temperaturze



pokojuowej, w roztworze alkoholowo-wodnym, w środowisku alkalicznym stosując tetraetoksylsilan jako monomer wyjściowy, wg reakcji (1)–(3).

Wytwarzanie nanokompozytów

Kompozyty otrzymywano dwuetapowo na drodze wytłaczania w wytłaczarce dwuślimakowej współbieżnej ($D = 25$ mm, $L/D = 33$) firmy Berstorff z segmentowym układem uplastyczniającym, wyposażonej w intensywnie mieszająco-ścinającą konfigurację ślimaków [21]. Na pierwszym etapie sporządzono koncentrat z udziałem 10 % mas. nanokrzemionki SGS. W tym celu w temperaturze pokojowej mieszano poliamid 6 (PA) z nanokrzemionką za pomocą mieszalnika z mieszadłem wstęgowym, a następnie uzyskany koncentrat podawano do zasobnika wytłaczarki.

Na drugim etapie, w temperaturze pokojowej przy użyciu mieszalnika z mieszadłem wstęgowym mieszano PA z wytworzonym uprzednio koncentratem, w ilości: 5, 10, 20 lub 40 % mas., po czym całość dozowano do leja zasypowego wytłaczarki.

W toku wytłaczania zarówno na pierwszym, jak i na drugim etapie utrzymywano stałą temperaturę głowicy wytłaczarskiej oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wytłaczarki. Wartości temperatury zgodne z danymi literaturowymi [22] i dobrane na podstawie doświadczeń własnych [23, 24] wynosiły: 245 °C — głowica wytłaczarska oraz 190–230 °C — strefy grzejne układu uplastyczniającego. Stała szybkość obrotowa ślimaka wynosiła na pierwszym i na drugim etapie, odpowiednio, 150 obr./min oraz 250 obr./min. Stopiony produkt opuszczał wytłaczarkę przez dwużyłową głowicę. Po ochłodzeniu w wannie chłodzącej tworzywo granulowano, a następnie suszono w temp. 85 °C przez 8 h.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki do oceny właściwości mechanicznych oraz do badań mikroskopowych wytwarzano metodą wtryskiwania przy użyciu wtryskarki Arburg 420 M typu Allrounder 1000—250 wg PN-75/C-89013. Temperatura zastosowanej dyszy była w każdym przypadku o 5 °C wyższa od temperatury mięknienia nanokompozytu oznaczonej metodą DSC, temperatura formy wtryskowej wynosiła 40 °C.

Metody badań

— Wymiary cząstek otrzymanych zoli i ich polidispersyjność oznaczano za pomocą aparatu Zeta Sizer 4 firmy Malvern metodą korelacyjnej spektroskopii fotonów.

— Wartość pH mieszaniny reakcyjnej oraz zolu uzyskanego w wyniku procesu zol-żel określano przy użyciu pH-metru Schott Instruments typu LAB 850 z zastosowaniem elektrody szklano-kalomelowej.

— Strukturę nanokrzemionek (próbki nie wymagały napylenia) charakteryzowano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego typu LEO-435VP firmy Zeiss. Obrazy mikroskopowe rejestrowano komputerowo.

— Strukturę kompozytów oceniano wykorzystując elektronowy mikroskop skaningowy JSM 6100 firmy JOEL. Badano przełomy próbek otrzymane metodą udarową, po zamrożeniu w ciekłym azocie; powierzchnie przełomów preparowano złotem.

— Analizę termiczną metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wykonano stosując aparat Perkin-Elmer (DSC-7). Próbki ogrzewano, chłodzono i ponownie ogrzewano z szybkością 10 °C/min, w przedziale temperatury od -10 °C do +290 °C. Temperaturę zeszklenia (T_g) odczytywano z wykresu w punkcie odpowiadającym połowie wartości zmiany ciepła właściwego (ΔC_p) [25, 26]. Temperaturę topnienia (T_m) oraz krystalizacji (T_c) przyjmowano jako wartości odpowiadającą ekstremum piku danej przemiany [27].

— Stopień krystaliczności (S_K) obliczano z następującej zależności:

$$S_K = \frac{\Delta H_m}{w_c \Delta H_k} \cdot 100 \% \quad (4)$$

gdzie: ΔH_m — entalpia topnienia tworzywa badanego, ΔH_k — entalpia topnienia tworzywa całkowicie krystalicznego, w_c — ułamek masowy homopolimeru wchodzącego w skład tworzywa badanego.

W przypadku poliamidu 6 przyjęto $\Delta H_k = 188,6$ J/g [28–30].

— Odporność cieplną oznaczano metodą analizy termogravimetrycznej (TGA) w atmosferze powietrza, za pomocą aparatu Perkin-Elmer (DSC-7).

— Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) określano wg normy PN-EN ISO 1133: 2002 (U) przy

użyciu plastometru MODULAR MELT FLOW firmy CEAST.

— Statyczne właściwości mechaniczne przy rozciąganiu oraz zginaniu oznaczano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Instron 4505, odpowiednio, wg norm PN-EN ISO 527-2:1998 i PN-EN ISO 178:1998. Pomiary naprężenia zrywającego i wydłużenia przy zerwaniu prowadzono w warunkach szybkości posuwu szczęk 5 mm/min. Kształtki do badań przechowywano w temperaturze 23 ± 1 °C i 50 % wilgotności względnej do nasycenia.

— Udarność wg PN-EN ISO 179-1:2002 (U) oceniano przy użyciu urządzenia firmy Zwick.

— Temperaturę ugięcia pod obciążeniem (HDT/A) oznaczano wg PN-EN ISO 75-2:1998.

— Dynamiczną wytrzymałość mechaniczną metodą dynamicznej analizy termomechanicznej (DMTA) wykonywano za pomocą aparatu RDS II firmy Rheometrics w przedziale temperatury od -150 °C do 120 °C, częstotliwość drgań wynosiła 1 Hz, odkształcenie skracające 0,1 % a szybkość ogrzewania 1 °C/min. Badaniom poddano zamocowane pionowo kształtki prostokątne o wymiarach $63 \times 11 \times 2$ mm. Wyznaczano moduł zachowawczy i tangens kąta stratności.

— Palność (test poziomy/metoda A, test pionowy/metoda B) określano wg IEC 60695-11-10 przy użyciu urządzenia FTA II firmy Rheometric Scientific Ltd.

— Odporność chemiczną badano w 85-proc. roztworze kwasu mrówkowego, w temperaturze pokojowej. Po upływie czasu, w którym wzorcowa próbka pierwotnego PA, używana w każdej poszczególnej analizie, ulegała całkowitemu rozpuszczeniu, badane roztwory sączono, produkty ekstrakcji wytrącano metanolem, a następnie suszono.

— Chłonność wody określano wg PN-81/C-89032.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

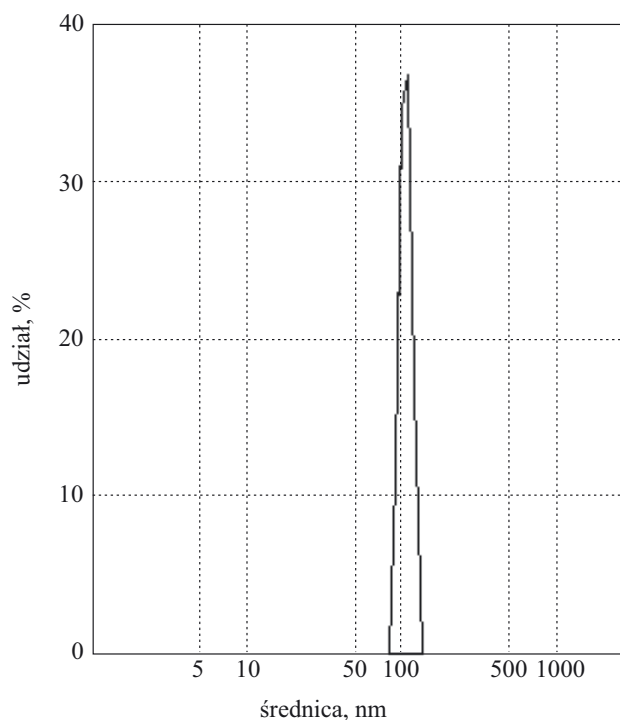
Stopień dyspersji nanokrzemionek

Otrzymane nanokrzemionki o budowie sferycznej scharakteryzowano w tabeli 1. Wszystkie próbki wykazywały wąski rozrzut wymiarów cząstek SGS, co ilustruje rys. 1 a także zdolność tworzenia ściśle upakowanych monowarstw (rys. 2).

T a b e l a 1. Charakterystyka nanokrzemionek SGS
T a b l e 1. Characteristics of SGS nanosilica

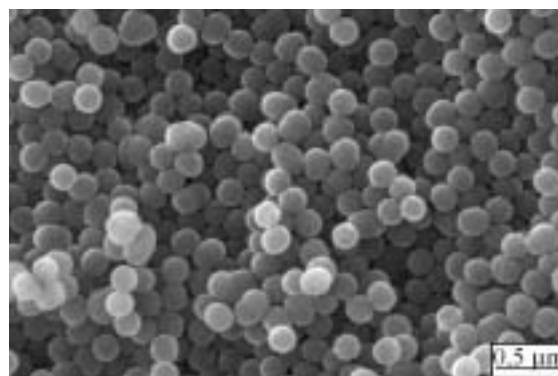
Średni wymiar cząstek SGS, nm	pH mieszaniny reakcyjnej		Polidispersyjność
	początkowe	końcowe	
60	11,47	10,27	0,12
100	11,23	10,19	0,08
130	10,99	9,47	0,10

Na rysunku 3 przedstawiono powierzchnie przelomów kompozytów PA z różnym udziałem cząstek krze-

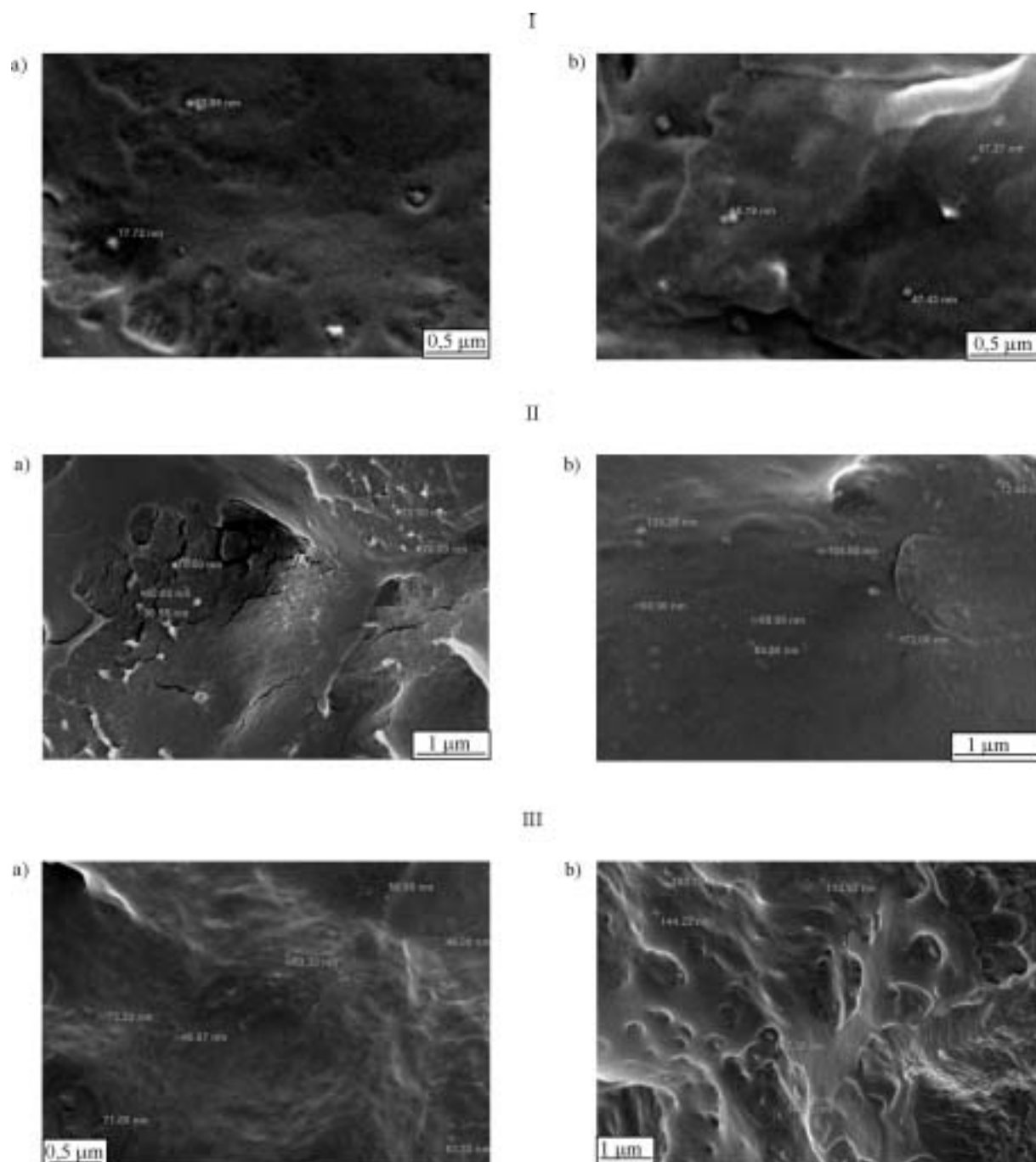


Rys. 1. Rozrzut wymiarów cząstek SGS
Fig. 1. Particle size distribution of SGS

mionki SGS o rozmaitych wymiarach. Mikrofotografie obrazują stosunkowo równomierne rozproszenie nanonapełniacza w objętości PA, co wskazuje na duży stopień wnikania PA pomiędzy monowarstwy SGS. W przypadku kompozytów otrzymanych z udziałem SGS o wymiarach cząstek 60 nm (rys. 3I) można zauważyć występowanie aglomeratów, świadczące o niższym stopniu zdyspergowania niż w pozostałych próbkach. Najbardziej równomierne rozproszenie SGS stwierdzono w nanokompozytach zawierających 0,5 % mas. SGS o wymiarach cząstek 130 nm; każda z widocznych tu cząstek jest izolowana od pozostałych (brak widocznych zgrupowań), a ich wymiary mieszczące się w przedziale 40–74 nm dowodzą wysokiego stopnia dyspersji. W przypadku kompozytów z udziałem 4 % mas. nanona-



Rys. 2. Mikrofotografia SEM nanokrzemionki (SGS)
Fig. 2. SEM image of SGS nanosilica



Rys. 3. Mikrofotografie SEM nanokompozytu PA/SGS o wymiarach cząstek SGS: I — 60 nm, II — 100 nm, III — 130 nm i różnym udziale nanonapełniacza: a — 0,5 % mas., b — 4 % mas.

Fig. 3. SEM images of PA/SGS nanocomposites with SGS particle size: I — 60 nm, II — 100 nm, III — 130 nm, and filler content: a — 0.5 wt. %, b — 4 wt. %

pełniacza wymiary rozproszonych cząstek SGS zawierają się w zakresie 90–160 nm. Oznacza to nieco mniejszy stopień dyspersji i gorsze właściwości mechaniczne.

Właściwości przetwórcze i mechaniczne

Ocena właściwości przetwórczych kompozytów wskazuje, że pomimo zastosowania podczas wytłaczania dużej szybkości obrotowej ślimaka (150 oraz 250 obr./min), długiego czasu przebywania materiału

w wysokiej temperaturze (ok. 2 min) oraz dwukrotnego wytłaczania, prawdopodobnie w wyniku kompensacji efektów przeciwnych nie nastąpiła degradacja mechaniczna makrocząstek osnowy poliamidowej, o czym świadczy mniejsza wartość masowego wskaźnika szybkości płynięcia nanokompozytów PA/SGS w porównaniu z MFR poliamidu (tabele 2–4).

Jak już wspomniano nanokompozyty charakteryzują się większą wytrzymałością i większym modułem sprężystości przy rozciąganiu niż nienapełnione polimery

[31—33]. Zawartość napełniacza w osnowie polimerowej, jego stopień zdyspergowania oraz rodzaj i siła oddziaływań na granicy faz polimer—napełniacz [34] stanowią czynniki wpływające na poprawę tych właściwości.

T a b e l a 2. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*) i wybrane właściwości mechaniczne nanokompozytów PA/SGS (130 nm) o różnym udziale napełniacza

T a b l e 2. Melt flow rate (*MFR*) values and selected mechanical properties of PA/SGS (130 nm) nanocomposites differing in filler content

Właściwość, jednostka	Udział SGS, %				
	0	0,5	1	2	4
<i>MFR</i> , g/10 min	2,8	2,0	2,2	2,1	2,1
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	1800	2540	2456	2607	2797
Granica plastyczności, MPa	59	64	63	62	64
Napężenie przy zerwaniu, MPa	42	52	48	43	46
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	180	96	59	40	31
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	1635	2543	2689	2548	2756
Wytrzymałość na zginanie, MPa	54	97	101	99	103
Udarność z karbem wg Charpy, kJ/m ²	10	8	9	11	9
Temperatura ugięcia pod obciążeniem HDT/A 1,8 MPa, °C	48	58	55	54	65

T a b e l a 3. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*) i wybrane właściwości mechaniczne nanokompozytów PA/SGS zawierających 0,5 % mas. napełniacza o różnych wymiarach cząstek

T a b l e 3. Melt flow rate (*MFR*) values and selected mechanical properties of PA/SGS nanocomposites containing 0.5 wt. % of the filler, differing in particle size

Właściwość, jednostka	Wymiar cząstek SGS, nm		
	60	100	130
<i>MFR</i> , g/10 min	2,8	2,2	2,0
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	2670	2438	2540
Granica plastyczności, MPa	57	64	64
Napężenie przy zerwaniu, MPa	46	52	66
Wydłużenie względne przy zerwaniu, MPa	60	65	96
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	1982	2636	2543
Wytrzymałość na zginanie, MPa	67	101	97
Udarność z karbem wg Charpy, kJ/m ²	7	12	8
Temperatura ugięcia pod obciążeniem HDT/A 1,8 MPa, °C	54	54	58

Wyniki naszych badań potwierdzają znaczny wpływ zarówno udziału nanonapełniacza w kompozycie, jak i wymiarów jego cząstek na właściwości mechaniczne kompozytów (por. tabele 2—4). Zgodnie z oczekiwaniami stwierdzono, że wartości modułu sprężystości przy rozciąganiu i przy zginaniu oraz wytrzymałości na rozciąganie i zginanie nanokompozytów są większe niż nienapełnionego PA. Dodatek do poliamidu 0,5 % mas.

SGS o wymiarach cząstek 100 nm spowodował zwiększenie modułu sprężystości przy rozciąganiu o 32 %, natomiast w przypadku nanokrzemionki o wymiarach cząstek 130 nm wzrost ten wynosi ok. 40 %. Jednocześnie, moduł sprężystości przy zginaniu rośnie o ponad 60 % a wytrzymałość na zginanie o 80 %. Wartość napężenia zrywającego nanokompozytów PA/SGS zwiększa się o 20—30 %, wytrzymałość na rozciąganie zaś o 5—10 %.

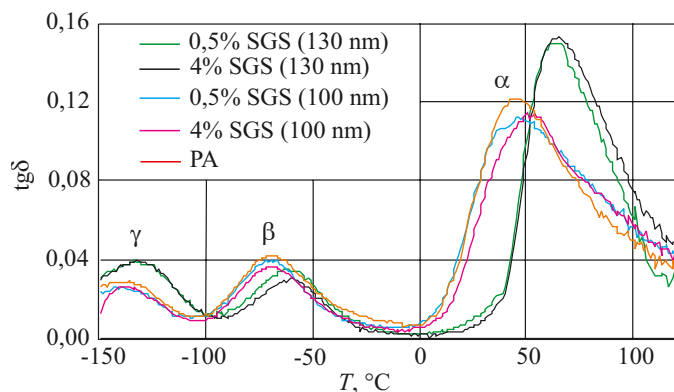
T a b e l a 4. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*) i wybrane właściwości mechaniczne nanokompozytów PA/SGS zawierających 4 % mas. napełniacza o różnych wymiarach cząstek

T a b l e 4. Melt flow rate (*MFR*) values and selected mechanical properties of PA/SGS nanocomposites containing 4 wt. % of the filler, differing in particle size

Właściwość, jednostka	Wymiar cząstek SGS, nm		
	60	100	130
<i>MFR</i> , g/10 min	2,3	1,8	2,1
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	2607	2589	2797
Granica plastyczności, MPa	59	63	64
Napężenie przy zerwaniu, MPa	47	47	46
Wydłużenie względne przy zerwaniu, MPa	34	57	31
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	1973	2622	2756
Wytrzymałość na zginanie, MPa	70	62	103
Udarność z karbem wg Charpy, kJ/m ²	5	8	9
Temperatura ugięcia pod obciążeniem HDT/A 1,8 MPa, °C	58	63	65

Wykazano, że nanokompozyty z osnową poliamidową charakteryzują się na ogół mniejszą udarnością niż nienapełniony poliamid. Wartość udarności również zależy od udziału oraz wymiarów cząstek nanokrzemionki. Największą udarność (o 20 % większą niż poliamidu) uzyskano w przypadku kompozytu zawierającego 0,5 % mas. SGS o wymiarach cząstek 100 nm.

Analiza wydłużenia przy zerwaniu potwierdza, że nanokompozyty są bardziej kruche od nienapełnionych polimerów. Istotnym czynnikiem powodującym zwiększenie kruchości nanokompozytów, oprócz degradacji makrocząstek w trakcie wytłaczania, są obecne aglomeraty nanocząstek zmniejszające zdolność tworzenia wiązań między napełniaczem i osnową (zmniejsza się obszar międzyfazowy). Ponadto, na granicy takich aglomeratów występuje znaczna koncentracja naprężeń i pod wpływem zewnętrznych obciążeń następuje przedwczesne zniszczenie materiału [35]. Kompozyty PA/SGS zawierające 0,5 % mas. SGS charakteryzują się znacznie większym wydłużeniem przy zerwaniu niż pozostałe. Największe wydłużenie uzyskano w przypadku kompozytu zawierającego 0,5 % mas. SGS o wymiarach cząstek 130 nm, co świadczy o dobrej dyspersji wszystkich cząstek nanokrzemionki w objętości poliamidu i tworzeniu się wiązań pomiędzy nanonapełniaczem i osnową.



Rys. 4. Zależność tangensa kąta stratności mechanicznej ($tg\delta$) próbek poliamidu 6 i nanokompozytów PA/SGS od temperatury

Fig. 4. Temperature dependence of loss tangent ($tg\delta$) of polyamide 6 and PA/SGS nanocomposites

Dynamiczne właściwości mechaniczne oceniano na podstawie zmian tangensa kąta stratności mechanicznej $tg\delta$ w funkcji temperatury (rys. 4). Stwierdzono, że w przypadku wszystkich badanych próbek (PA oraz PA/SGS) występują trzy przejścia relaksacyjne α , β i γ . Wartości temperatury, w których występowały te przejścia zestawiono w tabelach 5 i 6.

T a b e l a 5. Temperatura przejść relaksacyjnych poliamidu 6 i nanokompozytów PA/SGS (100 nm) o różnym udziale napełniacza

T a b l e 5. Transition relaxation temperatures of polyamide 6 and PA/SGS (100 nm) nanocomposites differing in filler content

Udział SGS, %	Temperatura przejść relaksacyjnych, °C		
	α	β	γ
0	41,4	-70,3	-141,8
0,5	43,5	-70,3	-138,5
4	51,4	-71,5	-140,9

T a b e l a 6. Temperatura przejść relaksacyjnych poliamidu 6 i nanokompozytów PA/SGS (130 nm) o różnym udziale napełniacza

T a b l e 6. Transition relaxation temperatures of polyamide 6 and PA/SGS (130 nm) nanocomposites differing in filler content

Udział SGS, %	Temperatura przejść relaksacyjnych, °C		
	α	β	γ
0	41,4	-70,3	-141,8
0,5	61,4	-63,5	-133,9
4	68,3	-56,5	-128,0

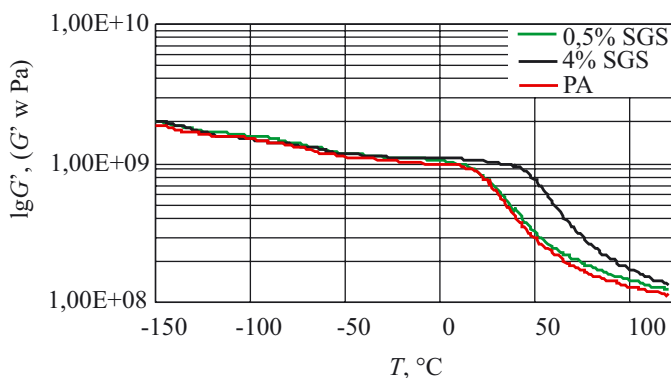
Zależą one od historii termicznej próbki, zawartości wilgoci w poliamidzie [36] oraz metody badania [37, 38]. Najwyraźniejszy pik relaksacji α (powodowanej ruchami segmentów makrocząsteczek w obszarze amorficznym) można przypisać temperaturze zeszczenia (T_g) PA. Zmiany $tg\delta$ świadczą, że ze wzrostem zawartości SGS

w nanokompozytach relaksacja α przebiega w wyższej temperaturze i $tg\alpha$ przybiera znacznie większe wartości w przypadku cząstek SGS o większych wymiarach (130 nm). Widoczne przesunięcia pików wynikają z rosnącej, w kolejności PA < PA/SGS (100 nm) < PA/SGS (130 nm), stabilizacji i unieruchomienia fragmentów kryształów PA przez cząstki SGS będącej efektem silnych oddziaływań między osnową i napełniaczem [3, 34].

Mechanizm pojawiania się w poliamidzie 6 relaksacji β oraz γ nie jest do końca wyjaśniony. Relaksację β tłumaczy się ruchliwością polarnych grup amidowych niezwiązanych wiązaniami wodorowymi z sąsiednimi makrocząsteczkami. Na temperaturę przejścia relaksacyjnego β wpływa zawartość wody w próbkach [32]. Jak wiadomo, cząsteczki wody w PA są albo silnie związane wiązaniami wodorowymi z polarnymi grupami amidowymi albo zamknięte w mikroporach polimeru, w fazie amorficznej (tzw. *free water*). Woda związana z grupami amidowymi zmniejsza ich ruchliwość, powodując obniżenie temperatury przejścia relaksacyjnego β [32].

Relaksację γ przypisuje się ruchom polarnych grup amidowych i grup metylenowych [33, 39]. Analiza zmian $tg\delta$ dowodzi, że w badanym zakresie zawartości SGS o wymiarach cząstek 100 nm, obecność nanokrzemionki nie wpływa istotnie na temperaturę przejść relaksacyjnych β i γ (por. rys. 4). Natomiast, w przypadku nanokrzemionki o większych wymiarach cząstek (130 nm) wraz ze wzrostem zawartości SGS w nanokompozytach rośnie temperatura, w której zachodzi relaksacja β i γ . Świadczy to o lepszej dyspersji nanocząstek o wymiarach 130 nm niż 100 nm.

Rysunek 5 ilustruje zmianę modułu zachowawczego G' nanokompozytów PA/SGS w funkcji temperatury. W każdym przypadku pierwsze zmniejszenie wartości G' odpowiada procesom relaksacyjnym γ oraz β . Ze wzrostem temperatury obserwuje się drugie wyraźne zmniejszenie modułu zachowawczego G' odpowiadające procesowi α relaksacji regionów amorficznych



Rys. 5. Zależność modułu zachowawczego (G') poliamidu 6 i nanokompozytów PA/SGS (130 nm) od temperatury

Fig. 5. Temperature dependence of dynamic storage modulus (G') of polyamide 6 and PA/SGS (130 nm) nanocomposites

PA. Powyżej wartości z przedziału temperatury $T_{g'}$, odpowiadających przejściu ze stanu szklistego w stan wysokoplastyczny można wyróżnić strefę płaskiego przebiegu krzywych (plateau stanu wysokoelastycznego).

W badanym zakresie temperatury (od $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $120\text{ }^{\circ}\text{C}$) wartości G' nanokompozytów PA/SGS są większe od G' nienapełnionego poliamidu. Faza amorficzna próbki zawierającej 4 % mas. SGS jest najsilniej wzmocniona cząstkami SGS a jej moduł zachowawczy $G' = 9,08 \text{ E}+0,8$.

Właściwości cieplne

W przypadku semikrystalicznych polimerów, do których zalicza się poliamid 6, ruchliwość makrocząsteczek w fazie amorficznej, nukleacja i wzrost krystalitów zależą od metody ich wytwarzania oraz historii termicznej próbki [40–42]. Czynniki te wpływają także na właściwości cieplne tych materiałów. W tabeli 7 zestawiono wyniki analizy termicznej nanokompozytów PA/SGS wyznaczone na podstawie krzywych DSC.

T a b e l a 7. Właściwości cieplne nanokompozytów PA/SGS (130 nm) o różnym udziale napełniacza oznaczone metodą DSC^{*)}

T a b l e 7. Thermal properties of PA/SGS (130 nm) nanocomposites, determined by DSC method

Udział SGS, %	T_g , $^{\circ}\text{C}$	T_m , $^{\circ}\text{C}$	ΔH_m , J/g	$S_{K'}$, %	T_c , $^{\circ}\text{C}$	ΔH_c , J/g
0	28	166, 218 ¹⁾	77,5	41,1	163	76,2
0,5	53	190, 215, 222 ¹⁾	81,1	43,0	188	80,0
2	53	192, 215, 222 ¹⁾	82,2	43,6	189	81,5
4	53	190, 217, 223 ¹⁾	83,2	44,1	189	84,3

^{*)} T_m — temperatura topnienia, ΔH_m (J/g składnika) — entalpia topnienia, T_c — temperatura krystalizacji, ΔH_c (J/g składnika) — entalpia krystalizacji, T_g — temperatura zeszklenia.

¹⁾ Główny efekt.

Krystalizacja polimerów, ze względu na dużą długość łańcuchów utrudniających ruchy segmentalne makrocząsteczek, rozpoczyna się w warunkach znacznego przechłodzenia uplastycznionego polimeru, wynoszącego od $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ do nawet $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, w stosunku do temperatury topnienia polimeru [43]. Niektóre napełniacze wprowadzone do semikrystalicznego polimeru podnoszą temperaturę krystalizacji osnowy, wpływają na zmniejszenie wymiarów krystalitów oraz zwiększają udział

fazy krystalicznej, pełniąc jednocześnie rolę czynnika nukleującego, na którym tworzą się heterogeniczne zarodki krystalizacji [33].

Kompozyty PA/SGS mają lepsze właściwości cieplne niż nienapełniony poliamid, o czym świadczy znacznie wyższa temperatura zarówno zeszklenia, jak i krystalizacji, a także większy stopień krystaliczności. Dane te mogą również wskazywać na większą zdolność tych nanokompozytów do krystalizacji.

Dodatek 0,5 % mas. SGS do osnowy poliamidowej powoduje wzrost temperatury zeszklenia oraz temperatury krystalizacji o $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, a stopnia krystaliczności o 2 %. Zjawisko to potwierdza wzmacniającą rolę równomierne rozproszonych w poliamidzie cząstek nanokrzemionki.

Z analizy wyników oznaczeń temperatury ugięcia pod obciążeniem (HDT/A) wynika, że nanokompozyty PA/SGS charakteryzują się wyższą wartością HDT (o $6\text{--}17\text{ }^{\circ}\text{C}$) niż poliamid. Największa wartość HDT nanokompozytu z udziałem 4 % mas. SGS o wymiarach cząstek 130 nm potwierdza wzmacniającą rolę dobrze zdyspergowanej w poliamidowej osnowie nanokrzemionki.

T a b e l a 8. Wyniki analizy TGA właściwości cieplnych nanokompozytów PA/SGS zawierających 4 % mas. napełniacza o różnych wymiarach cząstek

T a b l e 8. Thermal properties (by TGA) of PA/SGS nanocomposites, containing 4 wt. % of the filler, differing in particle size

Wymiar cząstek SGS, nm	T_{10} , $^{\circ}\text{C}$	$T_{maks.}$, $^{\circ}\text{C}$	Całkowity ubytek masy, %
0	399	463	98,8
60	403	474	97,4
100	402	473	95,8
130	405	476	95,3

Zestawione w tabeli 8 wyniki analizy termogravimetrycznej wybranych próbek PA/SGS [za temperaturę początku rozkładu termicznego (T_{10}) przyjęto temperaturę, w której ubytek masy próbki wynosi 10 %] wskazują, że nanokompozyty charakteryzują się większą odpornością cieplną niż nienapełniony poliamid. Początkowa temperatura rozkładu termicznego (T_{10}) próbki zawierającej 4 % mas. nanocząstek SGS wynosi $405\text{ }^{\circ}\text{C}$ i jest wyższa o $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ w porównaniu z temperaturą T_{10} poliamidu. Temperatura maksymalnego rozkładu

T a b e l a 9. Wyniki analizy TGA właściwości cieplnych i palności nanokompozytów PA/SGS (130 nm) o różnej zawartości napełniacza

T a b l e 9. Thermal properties (by TGA) and flammability of PA/SGS (130 nm) nanocomposites differing in filler content

Udział SGS, %	T_{10} , $^{\circ}\text{C}$	$T_{maks.}$, $^{\circ}\text{C}$	Całkowity ubytek masy, %	Palność		
				test poziomy		test pionowy
				szybkość palenia	klasa palności	klasa palności
0	399	463	98,8	> 75 mm/min	HB 75	V-2
0,5	402	472	97,4	13 mm/min (na odcinku 75 mm)	HB 40	V-0
4	405	476	95,3	11 mm/min (na odcinku 40 mm)	HB 40	V-0

($T_{maks.}$) kompozytów jest wyższa o 10–13 °C niż $T_{maks.}$ nienapełnionego polimeru.

Zgodnie z przewidywaniami najwyższą $T_{maks.}$ i najmniejszym całkowitym ubytkiem masy charakteryzuje się próbka o zawartości 4 % mas. SGS (130 nm) (tabela 9).

Jak widać dodatek już 0,5 % mas. SGS wpłynął korzystnie na zmniejszenie palności badanych próbek; pozwoliło to na zakwalifikowanie tych materiałów do klasy palności V-0. Najwolniej spala się próbka kompozytu z udziałem 4 % mas. SGS (130 nm), co potwierdza równomierne rozproszenie nanocząstek w osnowie poliamidu.

Odporność chemiczna i chłonność wody

Jako kryterium oceny odporności chemicznej kompozytów PA/SGS przyjęliśmy ich rozpuszczalność w kwasie mrówkowym w temperaturze pokojowej. Wyniki badań (tabela 10) wskazują na znaczne zwiększenie odporności chemicznej poliamidu po napełnieniu go nanokrzemionką. Rozpuszczalność w 85-proc. kwasie mrówkowym zmniejsza się wraz ze zwiększaniem zawartości nanonapełniacza, potwierdzając tym samym homogeniczną dyspersję cząstek krzemionki w osnowie poliamidu.

T a b e l a 10. Rozpuszczalność kompozytów PA/SGS (130 nm) o różnej zawartości napełniacza, w 85-proc. kwasie mrówkowym i ich chłonność wody

T a b l e 10. Solubility of PA/SGS (130 nm) nanocomposites in 85 % formic acid and their water absorption

Udział SGS, %	Rozpuszczalność, %	Chłonność wody, %
0	100	3,4
0,5	79	1,6
1	77	1,7
2	75	1,6
4	73	1,1

Ważną użytkową właściwość badanych materiałów stanowiła chłonność wody. Poliamid 6, zawierający w łańcuchu polimerowym polarne grupy amidowe, wykazuje zdolność do pochłaniania znacznych ilości wody [44]. Jego maksymalna chłonność wody wynosi 10–11 % mas. Woda zawarta w poliamidzie zmienia zarówno wymiary próbek, jak i właściwości tworzywa (działa jak plastyfikator). Całkowicie wysuszony poliamid jest zawsze kruchy i wrażliwy na uderzenia, natomiast jego wytrzymałość na rozciąganie i moduł sprężystości są wówczas największe.

Wszystkie badane kompozyty charakteryzują się znacznie mniejszą chłonnością wody niż nienapełniony poliamid (por. tabela 10).

Chłonność wody nanokompozytów zmniejsza się o ponad 50 % już po dodaniu 0,5 % mas. nanokrzemionki. Najmniejszą chłonność wody (o ok. 68 % mniejszą niż

PA) uzyskano w przypadku nanokompozytu z udziałem 4 % mas. SGS (130 nm).

Zjawisko to można wyjaśnić utrudnieniem dyfuzji cząsteczek H₂O w kompozycie, wynikającym z konieczności pokonania przez nie przeszkód w postaci nieprzepuszczalnych cząstek SGS. Mała chłonność wody nanokompozytów zapewnia większą stabilność wymiarów wyrobów z nich wytwarzanych.

PODSUMOWANIE

Otrzymane nanokompozyty PA/SGS poliamidu 6 z nanokrzemionką o budowie sferycznej charakteryzują się znacznie lepszymi właściwościami mechanicznymi, większą odpornością cieplną, chemiczną, mniejszą chłonnością wody oraz ograniczoną palnością niż nienapełniony poliamid. Warunkiem uzyskania takiego produktu jest sposób wytłaczania z wykorzystaniem wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej. Uzyskane materiały cechuje równomierne rozproszenie nanokrzemionki w osnowie zależne od jej zawartości (w kompozycie) i od wymiarów cząstek. Cząstki SGS o wymiarach 60 nm mają większą tendencję do tworzenia aglomeratów niż te o wymiarach 100 lub 130 nm, a w efekcie gorsze właściwości mechaniczne.

LITERATURA

- Roco M. C., Williams R. S., Alivisatos P.: „Nanotechnology Research Direction”, IWGN Workshop Report Lyola College in Maryland 1999, www.nano.gov
- Dimitry O. I. H., Sayed W. M., Mazrona A. M., Saad A. L. G.: *Polimery* 2009, **54**, 3.
- Gołębiewski J., Rózański A., Gałęski A.: *Polimery* 2006, **51**, 374.
- Morawiec J., Pawlak A., Slouf M., Gałęski A., Piórkowska E.: *Polimery* 2004, **49**, 240.
- Piecyk J.: *Tworzywa sztuczne i chemia* 2006, **2**, 20.
- Vaia R. A., Giannelis E. P.: *Macromolecules* 1997, **30**, 8000.
- Jeziórska R., Zielecka M.: w pracy zbiorowej „Budowa Maszyn i Zarządzanie Produkcją”, Nr 4, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Poznańskiej, Poznań 2007, str. 81–86.
- Jeziórska R., Zielecka M.: „Nanokompozyty poliwęglanu z nanonapełniaczami krzemionkowymi”, materiały Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej „Nowoczesne Technologie w Rozwoju Przedsiębiorstw”.
- Leśniak E.: *Polimery* 2001, **46**, 516.
- Joshi M., Butola B. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **105**, 978.
- Baldi F., Bignotti F., Find A., Tabuani D., Ricco T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **105**, 935.
- Gui Zhi Li i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **96**, 706.
- Gunko V. M., Mironyuk I. F. i in.: *J. Colloid Interface Sci.* 2005, **289**, 427.

14. Jal P. K., Sudarshan M. i in.: *Colloids Surf. Part A* 2004, **240**, 173.
15. Sakka S.: „Handbook of Sol-Gel Science and Technology”, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London 2005.
16. Brinker C. J., Scherer G. W.: „Sol-gel science. The Physics and chemistry of sol-gel processing”, Academic Press, San Diego 1990, str. 523—525.
17. Brook M. A.: „Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry”, John Wiley and Sons, Inc. 2000.
18. Stöber W., Fink A., Bohn E.: *J. Colloid Interface Sci.* 1968, **26**, 62.
19. *Pat. pol.* 198 188 (2007).
20. *Zgłosz. pat.* P-374 250 (2005).
21. Jeziórska R.: *Int. Polym. Proc.* 2007, **22**, nr 2, 122.
22. Saechtling H.: „Tworzywa sztuczne — Poradnik”, WNT, Warszawa 2000.
23. Jeziórska R.: „Studium procesu wytlaczania reaktywnego”, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2005.
24. Jeziórska R.: *Polimery* 2006, **51**, 351.
25. Cheng S. Z. D.: *J. Appl. Polym. Symp.* 1989, **43**, 315.
26. Instrukcja obsługi aparatu DSC-2-PERKIN-ELMER, Norwalk, Connecticut, USA 1978.
27. Wunderlich B.: „Macromolecular Physics”, Tom I, Academic Press INC, Nowy Jork—Londyn 1973, str. 401—404.
28. Galina H.: „Fizykochemia polimerów”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1998, str. 180.
29. Mehta A., Gaur U., Wunderlich B.: *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1978, **16**, 289.
30. Wunderlich B.: „Thermal Analysis”, Academic Press, New York 1990.
31. Alexandre M., Dubois P.: *Mater. Sci. Eng. Reports: A Review J.* 2000, **28**, nr 1—2, 1.
32. Gołębiewski J.: *Przem. chem.* 2004, **83**, 15.
33. Ray S. S., Okamoto M.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 1539.
34. Chow W. S., Mohd Ishak Z. A., Ishiaku U. S., Karger-Kocsis J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **91**, 175.
35. He Ch., Liu T., Tjiu W. Ch., Sue H. J., Yee A. F.: *Macromolecules* 2008, **41**, 193.
36. Baschek G., Hartwig G., Zahradnik F.: *Polymer* 1999, **40**, 3433.
37. Abhijit J., Bhowmick A. K.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **62**, 575.
38. Jurkowski B., Olkhov Y. A., Kellar K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **80**, 2361.
39. Campoy I., Arribas J. M., Zaporta M. A., Marco C., Gomez M. A., Fatou J. G.: *Eur. Polym. J.* 1995, **31**, 475.
40. Fornes T. D., Yoon P. J., Hunter D. L., Keskkula H., Paul D. R.: *Polymer* 2002, **43**, 5915.
41. Wenderlich B.: *Prog. Polym. Sci.* 2002, **B41**, 17.
42. Yalcin B., Valladares D., Cakmak M.: *Polymer* 2003, **44**, 6913.
43. Wenderlich B.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 383.
44. Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, WNT, Warszawa 1995.