

POLIMERY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

KRYSTYNA KELAR^{1),*)}, KINGA MENCEL¹⁾, TOMASZ STERZYŃSKI¹⁾,
MICHAŁ DUTKIEWICZ²⁾, HIERONIM MACIEJEWSKI²⁾

Modyfikowany silseskwioksanem (POSS) poliamid 6 wytwarzany metodą anionowej polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu

Streszczenie — Prowadzono proces polimeryzacji anionowej ϵ -kaprolaktamu zawierającego zdyspergowany silseskwioksan (w ilości 0,1 % mas. lub 0,5 % mas.). Badanie kinetyki reakcji oraz stopnia konwersji monomeru, oparte na pomiarach temperatury wykazało, że udział w mieszaninie reakcyjnej 0,5 % mas. silseskwioksanu spowalnia proces polimeryzacji. Ocena kinetyki krystalizacji pozwoliła na stwierdzenie, że wprowadzenie do układu silseskwioksanu prowadzi również do spowolnienia procesu krystalizacji poliamidu 6 oraz obniżenia stopnia krystaliczności (wyniki DSC). Temperaturę zeszklenia (T_g) PA 6 i kompozytów badano metodą DMTA. Wykazano, że w zakresie temperatury od 0 °C do ok. 90 °C wartość modułu zachowawczego (E') kompozytów jest większa niż niemodyfikowanego PA 6. Zaobserwowano także, że ze wzrostem udziału silseskwioksanu w kompozycie PA 6 zmniejsza się jego skurcz odlewniczy i zwiększa chłonność wody.

Słowa kluczowe: anionowa polimeryzacja ϵ -kaprolaktamu, krystalizacja, silseskwioksan, modyfikacja, właściwości.

POLYAMIDE 6 MODIFIED WITH SILSESQUOXANE PREPARED VIA ANIONIC POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTAM

Summary — The anionic polymerization of ϵ -caprolactam containing the dispersed silsesquioxane (0.1 or 0.5 % by weight) was carried out. The study of reaction kinetics (Fig. 1 and 2, Table 1) and degree of monomer conversion (Fig. 3) based on the temperature measurements indicated a slowdown in the polymerization process at 0.5 wt.% silsesquioxane content in the reaction mixture. An investigation of the kinetics of crystallization led to the conclusion that an addition of silsesquioxane resulted in a decrease in the crystallization rate (Fig. 1 and 2, Table 1) and crystallization degree (DSC results, Table 2) of polyamide 6. The glass transition temperature (T_g) of PA 6 and its composites was determined using DMTA measurements (Fig. 6, Table 3). It was shown that the values of storage modulus (E') of the composites in the temperature range between 0 and 90 °C were higher as compared to the modulus of neat polyamide 6 (Fig. 7). It was also observed that with an increase of the silsesquioxane content in the PA 6 composite, a decrease in the casting shrinkage (Fig. 4) is observed along with an increase in the water sorption (Fig. 5).

Keywords: anionic polymerization of ϵ -caprolactam, crystallization, silsesquioxane, modification, properties.

¹⁾ Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, Zakład Tworzyw Sztucznych, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań.

²⁾ Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań.

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

Silseskwiksany (POSS) to nowa grupa nanonapełniaczy, które wprowadzone do osnowy polimerowej z reguły zwiększają jej stabilność termiczną, temperaturę zeszklenia, odporność na działanie czynników utleniających, zmniejszają palność i lepkość stopionego polimeru, a także zmieniają właściwości mechaniczne [1–5]. Zmiana ta jest przypisywana mniejszej ruchliwości segmentów makrocząsteczek, ograniczanej przez duże grupy funkcyjne zawarte w cząsteczkach POSS [1].

Silseskwiksany stosuje się jako modyfikatory właściwości różnych polimerów, takich jak: polistyren [6], poliakrylany [7], poliolefiny [8, 9], poliwęglany [10], polikaprolakton [11], poli(tlenek etylenu) [1], żywice epoksydowe [5], poliamidy [12–16] oraz mieszanin polimerowych [17]. Wprowadza się je zarówno do stopionych polimerów [7], jak i do monomerów, które następnie poddaje się polimeryzacji [13]. Mała lepkość środowiska reakcyjnego, jakim jest stopiony monomer, ułatwia dyspergowanie silseskwiksanów, a w przypadku prowadzenia polimeryzacji w masie nie zachodzi konieczność usuwania i regeneracji rozpuszczalnika [13].

Jednym z monomerów, do którego wprowadza się silseskwiksany jest ϵ -kaprolaktam (KL) — jego polimeryzacja, przebiegająca z otwarciem pierścienia, prowadzi do otrzymania poliamidu 6 (PA 6) [13, 14]. Wiadomo, że polimeryzacja KL może zachodzić wg dwóch różnych

polimeryzację hydrolityczną, w przypadku polimeryzacji anionowej KL, wiele związków działa na nią inhibitujać, np. woda lub alkohole, dlatego wybór silseskwiksanów jest w dużym stopniu ograniczony.

Celem pracy stanowiącej przedmiot niniejszego artykułu była analiza możliwości wytwarzania materiałów z osnową poliamidową i nanocząstkami z grupy silseskwiksanów, zbadanie kinetyki polimeryzacji anionowej KL przebiegającej w obecności POSS, ocena wybranych właściwości fizycznych oraz właściwości cieplnych uzyskanych produktów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

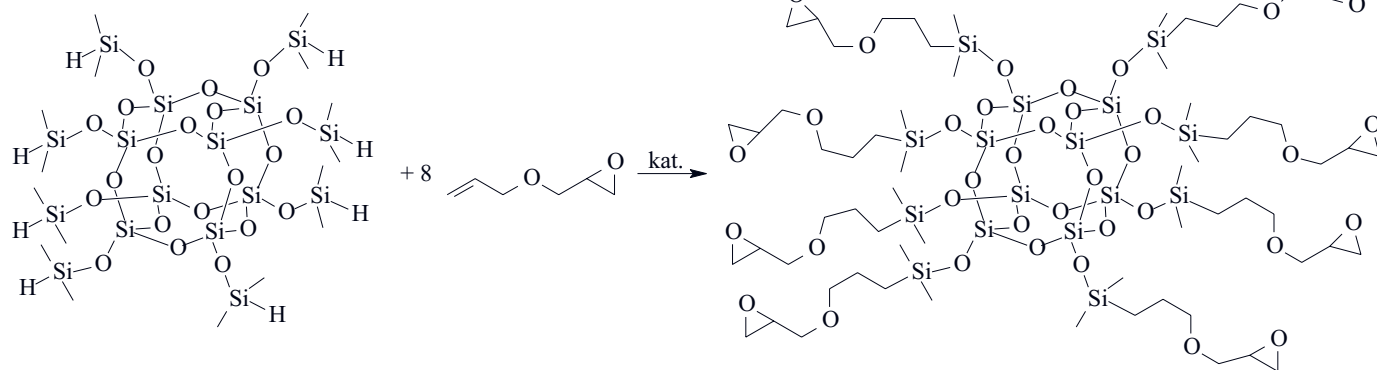
Materiały

— ϵ -Kapolaktam (KL) krystaliczny, gat. I, o średniej zawartości wody $\leq 0,03$ % mas., produkcji Zakładów Azotowych w Tarnowie-Mościcach.

— Diwodorek bis-(2-metoksyetoksy) glinowo-sodowy, inicjator polimeryzacji, produkcji Sigma-Aldrich.

— 2,4-Diizocyjanian toluenu, aktywator polimeryzacji, produkcji Sigma-Aldrich.

— Oktakis[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwiksan (POSS), którego syntezę prowadzono zgodnie ze schematem:



mechanizmów: polimeryzacji hydrolitycznej oraz aktywowanej polimeryzacji anionowej [13]. W porównaniu z tradycyjną hydrolityczną polimeryzacją KL, przebiegającą w temp. 250–270 °C, aktywowana polimeryzacja anionowa zachodzi w niższej temperaturze (160–180 °C) i w krótszym czasie (20–30 min). Czas polimeryzacji hydrolitycznej wynosi od 12 do 24 h. Poliamid 6 wytwarzany metodą polimeryzacji anionowej KL zawiera mniej frakcji małych cząsteczkowych — zawartość monomeru i oligomerów wynosi 3–5 % [18–22], podczas gdy polimer otrzymany metodą polimeryzacji hydrolitycznej zawiera ich 15–20 %.

Ze względu na różne mechanizmy polimeryzacji hydrolitycznej i anionowej KL, stosowane do modyfikacji silseskwiksany muszą mieć różne grupy funkcyjne [13]. W przeciwieństwie do mechanizmu oddziaływania na

W badaniach przebiegu polimeryzacji KL, stężenie układu katalizującego było stałe, stężenie POSS natomiast wynosiło: 0,1 % mas. lub 0,5 % mas. Próba odniesienia był przebieg polimeryzacji KL bez modyfikatora.

Synteza oktakis[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwiksanu

W kolbie trój szyjnej o poj. 500 cm³, wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszą grzejącą, umieszczono 250 cm³ toluenu, 25 g (24,5 mmola) oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwiksanu oraz 28 cm³ (235 mmola) eteru allilowo-glicydylowego (z 20-proc. nadmiarem stechiometrycznym). Do mieszaniny reakcyjnej dodano następnie, w temperaturze pokojowej, 0,1 cm³ katalizatora Karsted-

ta, co stanowi ekwiwalent $5 \cdot 10^{-5}$ mol_{Pt}/mol_{SiH}. Całość powoli ogrzano do temp. 100 °C. Reakcję prowadzono przez 6 h. Przebieg procesu kontrolowano za pomocą FT-IR obserwując zanik pasma pochodzącego od wiązania Si-H przy ok. 2100 cm⁻¹. Po schłodzeniu, z mieszaniny poreakcyjnej odparowano toluen oraz nadmiar olefiny. Otrzymano 46 g produktu z wydajnością 97 %, w postaci oleju o dużej lepkości.

Strukturę chemiczną wytworzonego POSS analizowano metodą NMR i FT-IR. Widma ¹H NMR (300 MHz), ¹³C NMR (75 MHz) oraz ²⁹Si NMR (59 MHz) rejestrowano z wykorzystaniem spektrometru Varian XL 300. Badania prowadzono w temperaturze pokojowej, stosując jako rozpuszczalnik CDCl₃ [16]. Również wg metodyki zawartej w pracy [16], przeprowadzono analizę FT-IR przy użyciu aparatu Bruker Tensor 27.

Analiza spektroskopowa potwierdziła strukturę otrzymanego produktu.

¹H NMR (CDCl₃, 298 K, 300 MHz) δ (ppm) = 0,05 (OSiCH₃); 0,51 (SiCH₂); 1,51 (CH₂); 2,47, 2,65 (CH₂O); 3,00 (CHO); 3,25 (CH₂O); 3,33, 3,56 (OCH₂).

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K, 75,5 MHz) δ (ppm) = -0,66 (SiCH₃); 13,39 (SiCH₂); 22,89 (CH₂); 43,98 (CH₂O); 50,29 (CHO); 71,75 (OCH₂); 73,61 (CH₂O).

²⁹Si NMR (CDCl₃, 298 K, 59,6 MHz) δ (ppm) = 12,87 [OSi(CH₃)₂]; -109,13 (SiOSi).

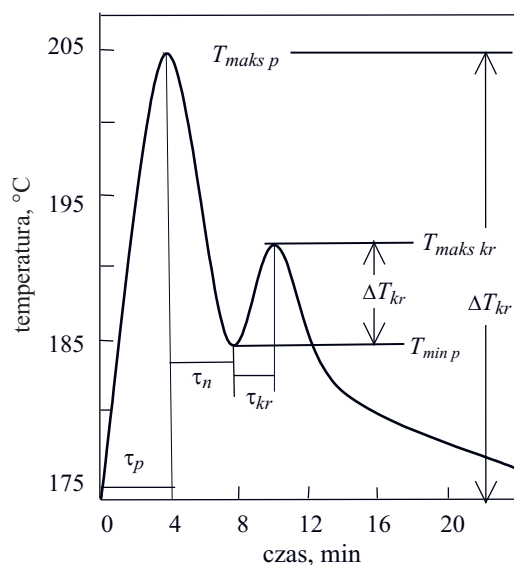
FT-IR (ATR): ν (CH) 3053, 2930, 2868; ν (C-O); 1254 ν (Si-O) 1070; δ (C-O-C) 837 cm⁻¹.

Synteza PA 6 modyfikowanego silseskwioxanem

Polimeryzację KL prowadzono w formach (długość 160 mm, średnica ok. 30 mm, grubość ścianek ok. 1,5 mm) umieszczonych w termostacie z olejem silikonowym. Termostat grzany elektrycznie zapewniał utrzymanie stałej temperatury procesu (175 ± 1 °C).

Mieszaninę reakcyjną przygotowywano w kolbie okrągłodennej, zaopatrzonej w termometr i mieszadło, do której wsypywano określoną ilość KL, dozowano inicjator procesu w ilości 0,4 % mol. oraz POSS, w ilości przewidzianej w programie badań. Kolbę umieszczano w laboratoryjnym płaszczu grzejnym (typ W 3-1000). Po stopieniu monomeru, w temp. 135 ± 5 °C, do układu wprowadzano aktywator w ilości 0,2 % mol. i całość dokładnie mieszano. Tak przygotowaną mieszaninę reakcyjną przelewano do formy umieszczonej w termostacie, z czego część przenoszono do próbki (długość 160 mm, średnica ok. 16 mm), w której umieszczano czujnik rejestrujący zmianę temperatury w trakcie procesu syntezy poliamidu 6.

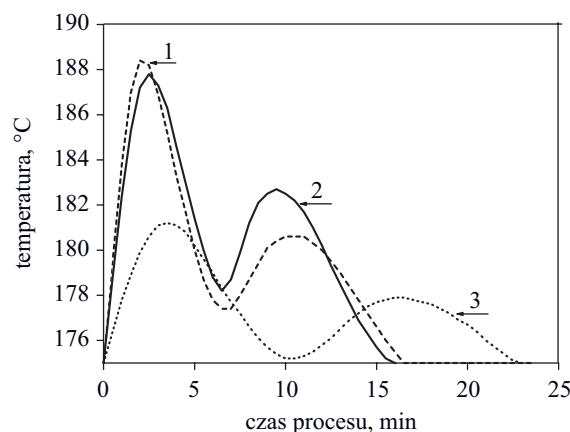
Dzięki pomiarowi temperatury w trakcie przebiegu procesu w cienkościennym odlewie (w próbce), jest możliwe odrębne rejestrowanie efektów egzotermicznych, towarzyszących polimeryzacji monomeru, a następnie krystalizacji polimeru [23, 24]. Jako zerowy czas polimeryzacji przyjmowano chwilę, w której mieszanina reakcyjna w próbce osiągała temperaturę oleju w termostacie (175 ± 1 °C). Na rysunku 1 przedstawiono wzor-



Rys. 1. Zmiana temperatury podczas polimeryzacji ε-kaprolaktamu i następnej krystalizacji polimeru – wzorcową krzywą termograficzną

Fig. 1. Change in temperature during the polymerization of ε-caprolactam and subsequent crystallization of polymer – model thermograph curve

cowy wykres w układzie współrzędnych temperatura–czas, służący do wyznaczenia następujących parametrów procesu: τ_p – czasu polimeryzacji, τ_n – czasu nukleacji krystalizacji, τ_{kr} – czasu krystalizacji, τ_c – całkowitego czasu procesu (od początku polimeryzacji do chwili, gdy temperatura odlewu obniży się do temperatury łaźni olejowej), $T_{maks p}$ – maksymalnej temperatury polimeryzacji, ΔT_p – przyrostu temperatury wynikającego z egzotermiczności procesu polimeryzacji monomeru, $T_{min kr}$ – minimalnej temperatury krystalizacji, $T_{maks kr}$ – maksymalnej temperatury krystalizacji, ΔT_{kr} – przyrostu temperatury wynikającego z egzotermiczności procesu krystalizacji polimeru.



Rys. 2. Krzywe termograficzne: 1 – 0 % mas. POSS, 2 – 0,1 % mas. POSS, 3 – 0,5 % mas. POSS

Fig. 2. Thermograph curves: 1 – 0 wt. % POSS, 2 – 0.1 wt. % POSS, 3 – 0.5 wt. % POSS

Krzywe termograficzne zarejestrowane podczas polimeryzacji PA 6, niemodyfikowanego i modyfikowanego silseskwioxanem, przedstawia rysunek 2. Po zakończeniu procesu odlewy przetrzymywano w termostacie przez 10 min, następnie wyjmowano je i chłodzono wraz z formą w powietrzu do temperatury pokojowej.

Metody badań

Oceny modyfikacji PA 6 silseskwioxanem dokonano na podstawie wybranych właściwości odlewów:

– Wartość skurczu odlewniczego (S_p), wyznaczono ze wzoru:

$$S_p = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100 \% \quad (2)$$

gdzie: l_0 — średnica formy szklanej (mm), l_1 — średnica odlewu (mm).

– Stopień konwersji monomeru oznaczano ekstrahując wodą, w aparacie Soxhleta, wysuszone i odważone (z dokładnością do 0,0001 g) wióry pobrane z odlewów. Wyekstrahowane próbki suszono w komorze termicznej w temp. 100 °C do stałej masy. Zawartość monomeru i oligomerów (M_{konw}) obliczano ze wzoru:

$$M_{konw} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 (\% \text{ mas.}) \quad (3)$$

gdzie: m_1 — masa próbki przed ekstrakcją (g), m_2 — masa próbki po ekstrakcji i wysuszeniu (g).

– Zawartość żelu — wysuszone i odważone (z dokładnością do 0,0001 g) wióry pobrane z odlewów kompozytów PA 6 + POSS wsypywano do kolby szklanej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i zalewano 96 % kwasem mrówkowym. Kolbę umieszczano w łaźni wodnej i ogrzewano do temp. 30 °C w ciągu 2 h.

– Badania chłonności wody zimnej po 24 h wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 62:2000. Stosowano krążki o średnicy $30 \pm 0,2$ mm i grubości $5 \pm 0,2$ mm.

– Zawartość fazy krystalicznej oraz jej temperaturę topnienia oznaczano metodą kalorymetrii różnicowej DSC, wykorzystując mikrokalorymetr skaningowy Netzsch DSC 204. Wyekstrahowane próbki ogrzewano w atmosferze azotu z szybkością 10 °C/min do temp. 250 °C i przetrzymywano w tej temperaturze przez 5 min w celu wyeliminowania ich historii termicznej. Następnie próbki chłodzono do temperatury 40 °C z szybkością

5 °C/min i ponownie ogrzewano z szybkością 10 °C/min do temperatury 250 °C. Badania prowadzono w atmosferze azotu (20 cm³/min). Temperaturę topnienia (T_m) oraz stopień krystaliczności (X_c) określono na podstawie krzywych DSC zarejestrowanych podczas drugiego ogrzewania próbek. Stopień krystaliczności obliczano z równania:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(1 - \phi)\Delta H_m^0} \quad (4)$$

gdzie: ΔH_m — entalpia topnienia badanej próbki (J/g), ϕ — udział masowy POSS w kompozycie, ΔH_m^0 — entalpia topnienia PA 6 całkowicie krystalicznego.

Wartości entalpii topnienia postaci krystalograficznych PA 6 są zbliżone (ΔH_m^0 postaci α wynosi 241 J/g, natomiast ΔH_m^0 postaci γ — 239 J/g), do wyznaczenia stopnia krystaliczności PA 6 i kompozytów przyjęto zatem średnią wartość entalpii równą 240 J/g [25].

Krzywe DSC zarejestrowane podczas chłodzenia posłużyły do wyznaczenia temperatury, w której krystalizacja przebiega z maksymalną szybkością (T_{kr}).

– Badania metodą dynamicznej analizy termomechanicznej wykonano z wykorzystaniem aparatu DMTA Anton Paar mcr 301 (prod. Austria). Stosowano częstotliwość skręcania próbki 1 Hz oraz szybkość ogrzewania 3 °C/min (w zakresie temperatury od -135 °C do 180 °C). Temperaturę przejść relaksacyjnych wyznaczano na podstawie krzywych zmian tangensa kąta stratności mechanicznej $\tan \delta$ w funkcji temperatury. Analizowano również zmiany modułu zachowawczego E' w funkcji temperatury.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W przypadku anionowej polimeryzacji KL, przebiegającej w obecności typowych aktywatorów, takich jak: N-acetylokaprolaktam lub diizocyjaniany, nie obserwuje się okresu indukcyjnego i reakcja rozpoczyna się z maksymalną szybkością [26].

W tabeli 1 zestawiono, wyznaczone na podstawie krzywych termograficznych, parametry polimeryzacji i krystalizacji PA 6 niemodyfikowanego i modyfikowanego silseskwioxanem.

Analiza parametrów kinetycznych procesu pozwoliła na stwierdzenie, że wprowadzenie do mieszaniny reak-

T a b e l a 1. Parametry kinetyczne polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu i krystalizacji polimeru (dokładność pomiaru $\pm 0,5$ °C)^{a)}

T a b l e 1. Kinetic parameters for polymerization of ϵ -caprolactam and crystallization of polymer (accuracy of measurement ± 0.5 °C)

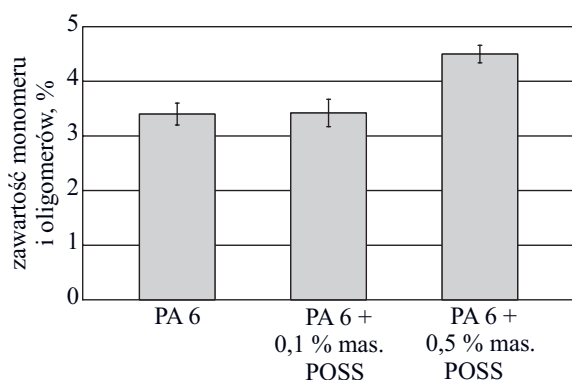
Stężenie POSS, % mas.	τ_p , min	τ_n , min	τ_{kr} , min	τ_c , min	$T_{maks. p}$, °C	ΔT_p , °C	$T_{min kr}$, °C	$T_{maks kr}$, °C	ΔT_{kr} , °C
0,0	2,0	4,5	4,0	16,5	188,4	13,4	177,4	180,6	3,2
0,1	2,5	4,0	3,0	16,0	187,8	12,8	178,2	182,7	4,5
0,5	3,5	7,0	5,5	23,0	181,2	6,2	175,2	177,9	2,7

^{a)} τ_p — Czas polimeryzacji, τ_n — czas nukleacji krystalizacji, τ_{kr} — czas krystalizacji, τ_c — całkowity czas procesu, $T_{maks. p}$ — maksymalna temperatura polimeryzacji, ΔT_p — przyrost temperatury wynikający z egzotermicznego charakteru procesu polimeryzacji, $T_{min kr}$ — minimalna temperatura krystalizacji, $T_{maks. kr}$ — maksymalna temperatura krystalizacji, ΔT_{kr} — przyrost temperatury wynikający z egzotermicznego charakteru krystalizacji.

cyjnej 0,1 % mas. POSS nie wpływa istotnie na przebieg polimeryzacji KL i krystalizacji PA 6. Parametry polimeryzacji i krystalizacji mają zbliżone wartości i mieszczą się w granicach błędów pomiarów (tabela 1). Po wprowadzeniu do mieszaniny reakcyjnej 0,5 % mas. POSS proces przebiegał odmiennie, nastąpiło wówczas spowolnienie polimeryzacji oraz zmniejszenie jej efektu egzotermicznego (rys. 2, tabela 1). Wolniej zachodząca polimeryzacja może być korzystna w przypadku wprowadzania do mieszaniny reakcyjnej modyfikatorów w postaci proszków lub płytek (np. kreda czy grafit), umożliwia bowiem lepsze ich zdyspersgowanie w monomerze (reagenty mogą być dłużej mieszane).

Poliamid 6 zalicza się do polymerów semikrystalicznych. Podczas polimeryzacji anionowej KL, w zależności od warunków, procesy polimeryzacji i krystalizacji mogą zachodzić oddzielnie (krystalizacja polymeru zaczyna się po zakończeniu polimeryzacji monomeru) lub przebiegać jednocześnie. Decydujący wpływ ma w tym przypadku temperatura polimeryzacji oraz rodzaj i stężenie aktywatora [27, 28]. Polimeryzacja i krystalizacja przebiegają oddzielnie, gdy proces jest prowadzony w temperaturze wyższej niż 140 °C [27]. W niniejszych badaniach temperatura procesu wynosiła 175 ± 1 °C, a więc krystalizacja zachodziła po zakończeniu polimeryzacji, co obrazują krzywe termograficzne przedstawione na rys. 2.

Według teorii Avramiego proces krystalizacji składa się z dwóch etapów, tzn. nukleacji i wzrostu kryształitów [29, 30]. Na podstawie analizy parametrów kinetycznych krystalizacji (tabela 1) stwierdzono, że w przypadku PA 6 modyfikowanego 0,5 % mas. POSS czasy nukleacji τ_n i krystalizacji τ_{kr} są dłuższe niż w przypadku PA 6 modyfikowanego dodatkiem 0,1 % mas. POSS oraz PA 6 niemodyfikowanego, a wartość ΔT_{kr} jest mniejsza. Można to wyjaśnić tym, że duże cząsteczki oktakisl[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilsekwiksenu utrudniają dyfuzję segmentów makrocząsteczek do rosnących kryształitów, a tym samym procesy nukleacji oraz krystalizacji zachodzą wolniej.



Rys. 3. Zawartość monomeru i oligomerów w badanych próbkach

Fig. 3. The content of monomer and oligomers in the examined samples

W polimeryzacji anionowej KL przebiegającej z otwarciem pierścienia laktamowego ustala się równowaga pierścień-makrocząsteczka i z tego powodu stopień przereagowania monomeru nigdy nie osiąga wartości 100 %. Duża zawartość nieprzereagowanego monomeru i oligomerów w odlewach świadczy o inhibitowaniu polimeryzacji [26]. Na rysunku 3 przedstawiono zależność zawartości monomeru i oligomerów w odlewach od zawartości POSS w mieszaninie reakcyjnej. Stwierdzono, że modyfikowany PA 6 zawiera nieznacznie więcej monomeru i oligomerów niż polymer niemodyfikowany, przy czym im większa zawartość POSS, tym większy jest udział frakcji małych cząsteczek.

W badaniach zawartości żelu wykazano, że próbki kompozytów PA 6 + POSS rozpuszczają się całkowicie w stężonym kwasie mrówkowym, co świadczy o tym, że w przygotowanym przez nas układzie polimeryzacyjnym nie zachodzi sieciowanie makrocząsteczek PA 6 z udziałem POSS.

Tabela 2. Parametry wyznaczone na podstawie termogramów DSC

T a b l e 2. Parameters determined from the DSC thermograms

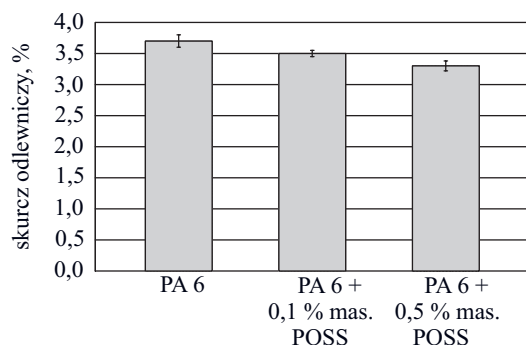
Stężenie POSS % mas.	T_{kr}^* , °C	T_m^* , °C	ΔH_m , J/g	X_c , %
0,0	191,0	217,0	92,22	38,4
0,1	191,5	218,0	75,34	31,4
0,5	190,0	217,0	60,17	25,2

*) Dokładność pomiaru $\pm 0,5$ °C.

Wartości parametrów wyznaczone na podstawie termogramów DSC, zarejestrowanych podczas chłodzenia i drugiego ogrzewania próbek, zestawiono w tabeli 2. Krzywe DSC uzyskane w trakcie chłodzenia wszystkich próbek były identyczne, a pik krystalizacji T_{kr} zaobserwowano w temp. 190–191,5 °C. Stwierdzono ponadto, że temperatura topnienia fazy krystalicznej T_m próbek ma zbliżone wartości (217–218 °C), a szerokości pików mierzone w połowie wysokości nie różnią się od siebie w istotny sposób, co świadczy o zbliżonej wielkości kryształitów i podobnym rozkładzie lamelarnym [31].

Obecność dużych cząsteczek POSS utrudniających dyfuzję segmentów makrocząsteczek do rosnących kryształitów wpływa na zmniejszenie zawartości fazy krystalicznej (tabela 2). Im większe jest stężenie POSS w poliamidzie, tym mniejszy udział fazy krystalicznej a zarazem mniejszy skurcz odlewniczy (rys. 4).

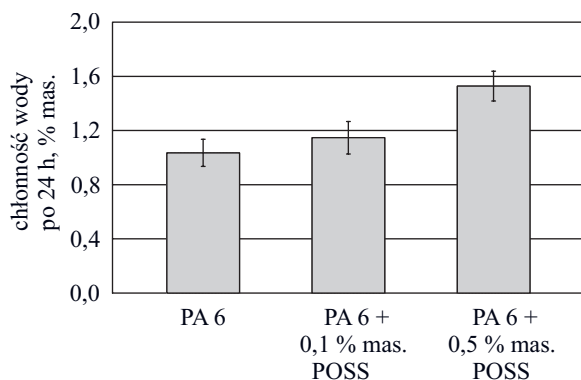
Wiele właściwości poliamidów, w tym ich hydrofilowość, zależy od polarności makrocząsteczek związanej z udziałem grup amidowych [32]. Na hydrofilowość poliamidów ma wpływ nie tylko polarność, ale również uporządkowanie segmentów makrocząsteczek. Duża energia kohezji obszarów krystalicznych, wynikająca z obecności wiązań wodorowych, uniemożliwia wnika-



Rys. 4. Skurcz odlewniczy badanych próbek
Fig. 4. Casting shrinkage of the examined samples

nie cząstek wody, dlatego też wodę pochłaniają tylko obszary bezpostaciowe poliamidu 6 [32, 33].

Na podstawie analizy chłonności wody badanych próbek poliamidu 6 (rys. 5) stwierdzono, że im większa zawartość POSS w poliamidzie, tym większa hydrofilowość polimeru. Wyniki te dobrze korelują z wyznaczoną zawartością fazy krystalicznej, tzn. im mniejszy stopień uporządkowania segmentów makrocząsteczek, tym chłonność wody poliamidu 6 jest większa.



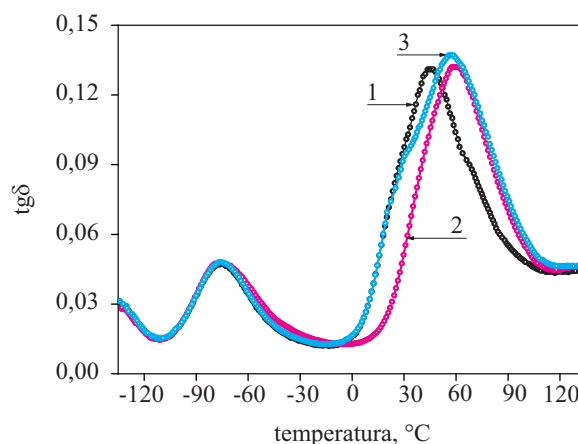
Rys. 5. Chłonność wody po 24 h badanych próbek
Fig. 5. Sorption of water by the examined samples after 24 h

Właściwości mechaniczne polimerów silnie zależą od temperatury [34], dlatego wiedza o ich zachowaniu się w podwyższonej temperaturze ma istotne znaczenie dla konstruktorów części maszyn. Lepkosprężyste cechy materiałów polimerowych w funkcji temperatury lub częstotliwości można określić na podstawie badań DMTA. Wiadomo, że w PA 6 występują trzy procesy relaksacyjne, oznaczane jako α , β i γ [35]. W zależności od historii termicznej próbki, zawartości wilgoci w PA 6 oraz metody badania, temperatura w której pojawiają się powyższe procesy relaksacyjne jest różna, można jednak podać zakres temperatury ich występowania: od 40 °C do 110 °C — relaksacja α , od -80 °C do -50 °C — relaksacja β i od -120 °C do -140 °C — relaksacja γ [33, 36, 37]. Najwyraźniejszy pik relaksacji α , przypisywany temperaturze zeszklenia T_g poliamidu, jest spowodowany ruchami

segmentów makrocząsteczek w obszarze amorficznym. Jego położenie zależy, m.in. od struktury polimeru, zawartości wody w próbce oraz częstotliwości pomiarowej [38, 39].

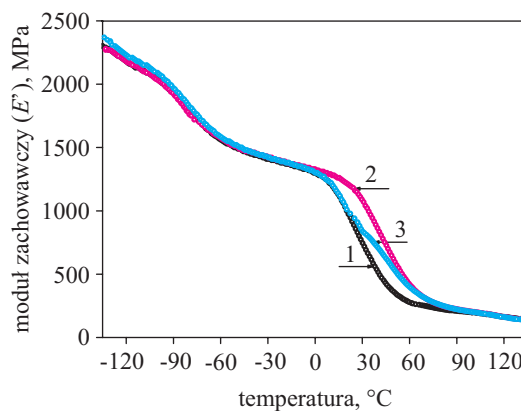
Mechanizm pojawiania się w poliamidach relaksacji β i γ nie jest do końca wyjaśniony. Relaksację β przypisuje się ruchom polarnych grup amidowych, które nie tworzą wiązań wodorowych, oraz cząsteczkom wody przyłączonym do makrocząsteczek za pomocą wiązań wodorowych. Relaksacja γ zaś jest przypisywana ruchom polarnych grup amidowych a także grup metylenowych [35].

Na podstawie zmian współczynnika stratności mechanicznej $\text{tg}\delta$ w funkcji temperatury, próbek niemodyfikowanego PA 6 i kompozytów PA 6 + POSS (rys. 6)



Rys. 6. Zależność kąta stratności mechanicznej $\text{tg}\delta$ od temperatury: niemodyfikowanego PA 6 (1) oraz kompozytów PA 6 + 0,1 % mas. POSS (2) i PA 6 + 0,5 % mas. POSS (3)

Fig. 6. Temperature dependence of loss tangent ($\text{tg}\delta$): unmodified PA 6 (1) and composites PA 6 + 0.1 wt. % POSS (2) and PA 6 + 0.5 wt. % POSS (3)



Rys. 7. Zależność modułu zachowawczego E' od temperatury: niemodyfikowanego PA 6 (1) oraz kompozytów PA 6 + 0,1 % mas. POSS (2) i PA 6 + 0,5 % mas. POSS (3)

Fig. 7. Temperature dependence of storage modulus (E'): unmodified PA 6 (1) and composites PA 6 + 0.1 wt. % POSS (2) and PA 6 + 0.5 wt. % POSS (3)

stwierdzono występowanie dwóch przejść relaksacyjnych α oraz β . Można jednak zauważyć, że poniżej temperatury ok. $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ wartość $\text{tg}\delta$ zwiększa się, co świadczy o początku pojawienia się kolejnej relaksacji; gdyby badania prowadzono w temperaturze poniżej $-135\text{ }^{\circ}\text{C}$, zarejestrowane zostałyby również przejście relaksacyjne γ . Wyznaczoną z badań DMTA temperaturę przejść relaksacyjnych α oraz β zestawiono w tabeli 3. Stwierdzono, że w przypadku kompozytów PA 6 + POSS temperatura zeszklenia T_g osnowy poliamidowej jest wyższa o ok. $16\text{ }^{\circ}\text{C}$, co można przypisać zdyspergowanym na poziomie nano, cząsteczkom POSS utrudniającym ruchy segmentów makrocząsteczek [33].

Stwierdzono również, że wprowadzenie POSS do osnowy poliamidowej nie wpływa na relaksację β (rys. 6, tabela 3).

T a b e l a 3. Temperatura przejść relaksacyjnych wyznaczona metodą DMTA

T a b l e 3. Temperature of relaxation transitions determined from the DMTA thermograms

Stężenie POSS % mas.	Temperatura przejścia relaksacyjnego, $^{\circ}\text{C}$		Wartość $\text{tg}\delta$ relaksacji α
	relaksacja α (T_g)	relaksacja β	
0,0	45,7	-75,2	0,131
0,1	59,7	-76,7	0,132
0,5	57,7	-74,8	0,137

Zmiany modułu zachowawczego (E') w funkcji temperatury niemodyfikowanego PA 6 i kompozytów PA 6 + POSS przedstawiono na rys. 7. W zakresie od $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ do ok. $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ oraz od ok. $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ wartość E' badanych materiałów jest zbliżona. Natomiast w zakresie od ok. $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ do ok. $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ wartości modułu zachowawczego kompozytów są większe niż E' niemodyfikowanego PA 6; w tym zakresie temperatury, POSS zwiększa sztywność osnowy poliamidowej, przy czym kompozyt zawierający 0,1 % mas. silseskwioxanu charakteryzują większe wartości E' .

PODSUMOWANIE

— Wprowadzenie do ϵ -kaprolaktamu 0,1 % mas. oktakis[(3-glicydoksypropylo)-dimetylosiloksy]oktasilseskwioxanu nie wpływa na parametry kinetyczne anionowej polimeryzacji.

— Po wprowadzeniu do mieszaniny reakcyjnej 0,5 % mas. POSS następuje spowolnienie polimeryzacji i zmniejszenie efektu egzotermicznego oraz zwiększenie czasu nukleacji i krystalizacji powstałego poliamidu.

— W obecności oktakis[(3-glicydoksypropylo)-dimetylosiloksy]oktasilseskwioxanu nie zachodzi sieciowanie makrocząsteczek poliamidu 6.

— Oktakis[(3-glicydoksypropylo)-dimetylosiloksy]oktasilseskwioxan wpływa na zawartość fazy kry-

stalicznej w poliamidzie 6. Ze wzrostem udziału POSS w mieszaninie reakcyjnej, stopień krystaliczności osnowy poliamidowej zmniejsza się, co znajduje odzwierciedlenie w mniejszej wartości skurczu odlewniczego i większej chłonności wody kompozytu.

— Wprowadzenie oktakis[(3-glicydoksypropylo)-dimetylosiloksy]oktasilseskwioxanu do osnowy poliamidowej podnosi jej temperaturę zeszklenia.

— W zakresie temperatury od ok. $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ do ok. $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ wartości modułu zachowawczego kompozytów są większe niż E' niemodyfikowanego PA 6; w tym zakresie temperatury POSS zwiększa sztywność osnowy poliamidowej.

— W dalszych pracach jest celowe zbadanie wpływu silseskwioxanów zawierających inne grupy funkcyjne, np. izocyjanianowe, na przebieg anionowej polimeryzacji KL.

Badania zrealizowano w ramach Projektu nr UDA — POIG.01.03.01-30-173/09 pt. „Silseskwioxany jako nanonapełniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych”. Projekt współfinansowany przez Unię Europejską.

LITERATURA

1. Maitra P., Wunder S. L.: *Chem. Mater.* 2002, **14**, 4494.
2. Hartmann-Thompson C.: „Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes”, Springer 2011.
3. „Recent Advances in Polymer Nanocomposites: Synthesis and Characterisation” (red. Thomas S., Zaikov G. E., Valsara S. V. J., Meera A. P.), VSP Leiden 2010.
4. Cordes D. B., Lickiss P. D., Rataboul F.: *Chem. Rev.* 2010, **110**, 2081.
5. Rashid E. S. A., Ariffin K., Kooi C., Akil H. M.: *Mater. Des.* 2009, **30**, 1.
6. Haddad T. S., Lichtenhan J. D.: *Macromolecules* 1996, **29**, 7302.
7. Lichtenhan J. D., Ottonari Y. A., Carr M. J.: *Macromolecules* 1995, **28**, 8435.
8. Baldi F., Bignotti F., Fina A., Tabuani D., Ricco T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **105**, 935.
9. Zheng L., Waddon A. J., Rarris R. J., Coughlin E. B.: *Macromolecules* 2002, **35**, 2375.
10. Iyer S., Schiraldi D. A.: *Macromolecules* 2007, **40**, 4942.
11. Lee K. M., Knight P. T., Chung T., Mather P. T.: *Macromolecules* 2008, **41**, 4730.
12. Yu H., Ren W., Zhang Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, **113**, 17.
13. Ricco L., Russo S., Monticelli O., Bordo A., Belluci F.: *Polymer* 2005, **46**, 6810.
14. Baldi F., Bignotti F., Ricco L., Monticelli O., Ricco T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **100**, 3406.
15. Wan C., Zhao F., Bao X., Kandasubramanian B., Duggan M.: *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 2009, **47**, 121.
16. Jezińska R., Świerż-Motysia B., Szadkowska A., Marciniak M., Maciejewski M., Dutkiewicz M., Leszczyńska I.: *Polimery* 2011, **56**, 809.
17. Li B., Hang Y., Wang S., Ji J.: *Eur. Polym. J.* 2009, **45**, 2202.

18. Khodabakhshi K., Gilbert M.: *Adv. Polym. Technol.* 2010, **29**, 226.
19. Dave R. S., Krause R. L., Udipi K., Williams D. E.: *Polymer* 1997, **38**, 949.
20. Kim K. J., Hong D. S., Tripathy A. R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **66**, 1195.
21. Russo S., Imperato A., Mariani A., Parodi F.: *Macromol. Chem. Phys.* 1995, **196**, 3297.
22. Rusu Gh., Ueda K., Rusu E., Rusu M.: *Polymer* 2001, **42**, 5669.
23. Kelar K.: *Polimery* 1987, **32**, 196.
24. Kelar K.: *Polimery* 2006, **51**, 415.
25. Fornes T. D., Paul D. R.: *Polymer* 2003, **44**, 3945.
26. Mateva R., Dencheva N.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2003, **30**, 1449.
27. Mateva R., Delev O., Kaschieva E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **58**, 2333.
28. Mateva R., Petrov P.: *Eur. Polym. J.* 1999, **35**, 325.
29. Urbańczyk G. W.: „Fizyka włókna — molekularna i nadmolekularna struktura włókna”, WNT, Warszawa 1970.
30. Wunderlich B.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 383.
31. Zhou H., Wilkes G. L.: *Polymer* 1997, **38**, 5735.
32. Monson L., Braunwarth M., Extrand C. W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **107**, 355.
33. Baschek G., Hartwig G., Zahradnik F.: *Polymer* 1999, **40**, 3433.
34. Ward J. M.: „Mechaniczne własności polimerów jako tworzyw konstrukcyjnych”, PWN, Warszawa 1975.
35. Campoy I., Arribas J. M., Zaporta M. A. M., Marco C., Gómez M. A., Fatou J. G.: *Eur. Polym. J.* 1995, **31**, 475.
36. Laredo E., Hernandez M. C.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1997, **35**, 2879.
37. Pramoda K. P., Liu T.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2004, **42**, 1823.
38. Sterzyński T., Tomaszewska J., Piszczek K., Skórzewska K.: *Compos. Sci. Technol.* 2010, **70**, 966.
39. Zheng L., Waddon A. L., Farris R. J., Coughlin E. B.: *Macromolecules* 2002, **35**, 2375.

Otrzymano 8 XI 2011 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- J. Ryszkowska — Struktura nadcząsteczkowa, morfologia i właściwości fizyczne elastomerów uretano-mocznikowych (*j. ang.*)
- A. Prociak, S. Michałowski, S. Bąk — Poliuretan termoplastyczny spieniany za pomocą promieniowania mikrofalowego (*j. ang.*)
- J. Kozakiewicz, G. Rokicki, J. Przybylski, P. Pawłowski — Poli(uretano-moczniki) utwardzane wodą zawierające giętkie segmenty pochodzące od makrodioli siloksano/węglanowych (*j. ang.*)
- P. Król, B. Król — Wodorozcieńczalne kationomery poliuretanowe syntezowane z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu lub diizocyjanianu izoforonu, poliesterów i N-metylo- lub N-butylo dietanoloaminy — analiza struktury i wybranych właściwości otrzymywanych powłok
- B. Waśniewski, M. Auguścik, P. Parzuchowski, M. Zielecka, J. Ryszkowska — Nanokompozyty poliwęglanouretanowe z nanokrzemionką do zastosowań na implanty krążka międzykręgowego
- J. Lubczak, B. Łukasiewicz — Oligoeterole i pianki poliuretanowe z pierścieniem 1,3,5-triazynowym i atomami boru
- B. Pilch-Pitera — Poliuretanowe lakiery proszkowe modyfikowane związkami fluoru
- P. Michalski, M. Nachman, K. Kwiatkowski — Zużycie ściernie elastomerów uretanowych z udziałem monomerycznego lub polimerycznego diizocyjanianu MDI
- J. Datta, J. Haponiuk, E. Głowińska, Ł. Durczak — Badanie wytrzymałości warstwowych połączeń elementów poliuretanowo-stalowych
- B. Pilch-Pitera, J. Wojturska — Biodegradacja poli(estrourethanów) w symulowanych warunkach kompostowania
- L. Szczepkowski, S. Hernacki, L. Gajzler — Oznaczanie śladowych ilości amin aromatycznych w spienionych poliuretanach
- T. Garbacz — Struktura i właściwości cienkościennych porowanych powłok kabli (*j. ang.*)