

Joanna OLEJNICZAK, Marek SZOSTAK
Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, Zakład Tworzyw Sztucznych
ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań
e-mail: marek.szostak@put.poznan.pl

Struktura i właściwości PA6 modyfikowanego haloizytowymi nanorurkami

Streszczenie: W artykule przedstawiono wpływ haloizytowych nanorurek (HNT) na strukturę poliamidowej osnowy (PA 6) oraz właściwości cieplne i mechaniczne kompozytów PA6/HNT. Zawartość nanonapełniacza w kompozytach wynosiła 1,5; 3; 5; 10 i 20 % mas. Kompozyty wytłaczano z użyciem wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej. Znormalizowane próbki do badań wytwarzano metodą wtryskiwania. W celu określenia stopnia zdyspergowania HNT analizowano mikrofotografie uzyskane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz na podstawie map rozkładu atomów krzemu w kompozytach. W celu określenia właściwości tych materiałów badano: wskaźnik szybkości płynięcia, rzeczywistą zawartość HNT w kompozytach, cechy wytrzymałościowe w próbie statycznego rozciągania, strukturę metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) i dynamicznej analizy termomechanicznej (DMTA). Stwierdzono, że zdyspergowanie HNT w osnowie polimerowej zależy od ich zawartości, oraz że HNT wpływają na proces krystalizacji PA 6 w kompozytach.

Słowa kluczowe: poliamid 6, haloizytowe nanorurki, struktura, właściwości cieplne, właściwości mechaniczne

STRUCTURE AND PROPERTIES OF PA6/HALLOYSITE NANOTUBES COMPOSITES

Summary: In the article the effects of halloysite nanotubes (HNT) on the structure of polyamide 6 matrix (PA 6) as well as thermal and mechanical properties of PA6/HNT composites were presented. The percent contribution of HNT in composites were 1,5; 3; 5; 10 and 20 wt. %. Composites were twice extruded in a single-screw extruder. Samples were injection molded into standard specimen. HNT dispersion degree was determined by analyzing photomicrographs obtained by scanning electron microscopy (SEM) method and based on maps of silicon atoms distributions in composites. In order to characterize the properties of these materials, melt flow rate, the actual content of HNT in the composites, tensile strength, the structure by differential scanning calorimetry (DCS) and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) were examined. It was found that HNT dispersion in polymer matrix depends on their content and that HNT presence influences the process of PA6 crystallization in composites.

Keywords: polyamide 6, halloysite nanotubes, structure, thermal properties, mechanical properties.

1. WSTĘP

Napełniacze o charakterystycznym kształcie nanorurek, dzięki swojej strukturze i specyficznym właściwościom wzbudzają zainteresowanie naukowców i przemysłu. Mogą one znaleźć szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, głównie w elektronicznym i elektrotechnicznym. Syntetyzowanych jest wiele różnych rodzajów nanorurek, ale do najważniejszych należą: nanorurki węglowe, metaliczne i nieorganiczne [1, 2]. Do grupy nieorganicznych

należą m. in. nanorurki haloizytowe (HNT – halloysite nanotubes) [3, 4]. Haloizyt jest uwodnionym glinokrzemianem o gęstości (2,0–2,2) g/cm³ i wzorze $Al_2[Si_2O_5](OH)_4 \cdot 5H_2O$ zawierającym w swojej strukturze liczne nanorurki o wysokiej wartości współczynnika kształtu. Może zawierać domieszki chromu, żelaza, magnezu, niklu, miedzi. Występuje w postaci białego, żółtego, zielonego albo czerwonego proszku. Jego największe złoża znajdują się w Rosji, Belgii, Niemczech, Francji i Polsce (Dunino k. Legnicy). Cechuje się dużą porowatością i powierzchnią

właściwą, wysoką jonowymiennością, łatwością przeróbki chemicznej i mechanicznej oraz śladową ilość zanieczyszczeń. Mała zawartość grup -OH na powierzchni powoduje, że haloizytowe nanorurki dobrze dyspergują się w polimerach, a wytworzone nanokompozyty charakteryzują się wieloma specyficznymi właściwościami [3,5]. Wprowadzenie do matrycy poliamidowej powyżej 15% mas. HNT może skutecznie zwiększyć jej odporność ogniową [6]. Nanorurki haloizytowe dobrze dyspergują w żywicach epoksydowych. Już przy zawartości 2% mas. kilkukrotnie zwiększają udarność, sztywność, wytrzymałość i odporność termiczną matrycy epoksydowej [4]. Dla polimerów semikrystalicznych, takich jak np. polipropylen [7] czy poliamid 6 [8] HNT mogą pełnić rolę efektywnych nukleantów, zwiększając szybkość procesu krystalizacji matrycy polimerowej oraz zmniejszając rozmiary sferolitów.

Właściwości mechaniczne, termiczne, reologiczne i barierowe polimerów modyfikowanych HNT zależą od stopnia zdyspergowania nanorurek oraz oddziaływań między polimerem i nanonapełniaczem. Z niepolarnymi polimerami, takimi jak kauczuk EPDM, polietylen czy polipropylen, nanorurki haloizytowe są niekompatybilne. Poprawę kompatybilności można uzyskać przez modyfikując powierzchnię HNT [9].

Celem pracy, stanowiącej przedmiot niniejszego artykułu, była analiza możliwości wytwarzania materiałów, w których osnowę dla haloizytowych nanorurek stanowi poliamid 6

oraz zbadanie struktury i właściwości otrzymanych kompozytów. Haloizytowe nanorurki w ilości 1,5; 3; 5; 10 oraz 20 % mas. wprowadzono do matrycy PA6 metodą mieszania w stanie stopionym.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. STOSOWANE MATERIAŁY

W pracy stosowano następujące materiały:

– Hydrolityczny poliamid 6 (MFR 230°C; 2,16 kg = 3,5 g/10 min) o nazwie handlowej Tarnamid® T-30 (kolor naturalny, gęstość 1,13 g/cm³), produkcji Zakładów Azotowych w Tarnowie-Mościcach S. A.,

– Haloizytowe nanorurki z firmy Sigma-Aldrich (średnica: 20–30 nm).

2.2. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO BADAŃ

Przed wytłaczaniem granulatu PA6 suszono w komorze termicznej w temp. 80 ± 2 °C przez 48 godzin. Do wytwarzania kompozytów PA6/HNT stosowano wytłaczarkę dwuślimakową współbieżną (typ BTKS 20/40, producent: firma Bühler). Szybkość obrotowa ślimaków wynosiła 250 obr/min. Wytłoczony chłodzono nadmuchem zimnego powietrza i granulowano. Wejściowy skład kompozytów oraz podstawowe parametry ich wytłaczania zestawiono w tabeli 1.

Znormalizowane próbki do badań właściwości wykonywano przy użyciu wtryskarki Engel

Tabela 1. Skład kompozytów i podstawowe parametry ich wytłaczania

Table 1. The HNT contents in PA6 composites and the basic parameters of the extrusion

Oznaczenie próbki	Skład kompozytu PA6/HNT [% mas.]	Parametry wytłaczania	
		Temperatura tworzywa w głowicy [°C]	Ciśnienie tworzywa w głowicy [MPa]
K1	98,5/1,5	265	0,8
K2	97/3	279	0,8
K3	95/5	279	0,8
K4	90/10	279	0,7
K5	80/20	279	0,6

(typu ES 80/20HLS, ze ślimakiem o średnicy 22 mm i stosunku L/D = 18). Przed wtryskiwaniem granulaty PA6 oraz kompozytów PA 6/HNT suszono w identycznych warunkach jak przed wytłaczaniem. Próbkę wtryskiwano przy następujących parametrach: temperatura dyszy (280/275)°C, ciśnienie wtrysku (64/55) MPa, czas wtrysku 1,22 s, temperatura formy 23°C, czas chłodzenia (35/30) s. (*pierwsze wartości dla czystego poliamidu 6/ drugie dla kompozytów*).

2.3. METODYKA BADAŃ

– Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) granulatu PA 6 i kompozytów PA 6/HNT oznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 1133:2002 w temp. 230 ± 1 °C i pod obciążeniem 2,16 kg za pomocą plastometru MP-IIIRT-M.

– Rzeczywistą zawartość HNT w kompozytach określono wg normy PN-EN ISO 3451 – 1:2000. Zawartość popiołu [HNT] wyrażoną w procentach masowych obliczano z równania:

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

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

Wynik stanowił średnią arytmetyczną z trzech oznaczeń.

– Mikroanalizę rozkładu atomów krzemu w kompozytach PA 6/HNT wykonywano na powierzchniach przełomów otrzymanych w wyniku wymrożenia próbek w ciekłym azocie i ich złamania. Przełomy naparowywano cienką warstwą węgla w napyłarce próżniowej Jeol JEE 4B firmy JEOL. Mapki rozkładu atomów krzemu uzyskano przy użyciu detektora energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) Prism 2000 oraz specjalistycznego komputera Avalon firmy Princeton Gamma Tech współpracującego z mikroskopem elektronowym. Mapki rejestrowano w czasie ok. 20 min, wynikającym z natężenia impulsów promieniowania rentgenowskiego oraz pikselowego wymiaru mapek (512 x 512), w programie Spirit, który pracował w systemie Windows 2000.

– Zawartość fazy krystalicznej oraz jej temperaturę topnienia oznaczano metodą różnicowej analizy termicznej wykorzystując mikrokolorymetr skaningowy Netzsch DSC 204. Próbkę ogrzewano z szybkością 10°C/min do temperatury 250°C i przetrzymywano w tej temperaturze przez 5 minut 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 (przepływ: 20 ml/min). Temperaturę topnienia T_m oraz stopień krystaliczności (X_c) określono na podstawie termogramów DSC zarejestrowanych podczas drugiego ogrzewania próbek. Stopień krystaliczności obliczono na podstawie równania:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(1 - \phi)\Delta H_m^0} \quad [\%] \quad (2)$$

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

Entalpia topnienia postaci krystalograficznych PA 6 ma zbliżone wartości (postaci α wynosi 241 J/g, natomiast postaci γ – 239 J/g), dlatego przyjęto średnią wartość entalpii równą 240 J/g [10].

Krzywe DSC zarejestrowane podczas chłodzenia posłużyły do wyznaczenia temperatury, w której krystalizacja zachodzi z maksymalną szybkością (T_{kr}), temperatury początku krystalizacji ($T_{kr,0}$) oraz zakresu temperatury krystalizacji (D).

– Badania metodą dynamicznej analizy termomechanicznej wykonano z wykorzystaniem aparatu DMTA Anton Paar MCR 301. 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 tgδ w funkcji temperatury. Analizowano również zmiany modułu zachowawczego E' w funkcji temperatury.

– Próby statycznego rozciągania wg PN-EN ISO 527-2:1998 wykonywano stosując maszynę wytrzymałościową Instron model 4481. Znormalizowane próbki w postaci wiosełek rozciągnano z prędkością 50 cm/min, w temp. 20 ± 3 °C.

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

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na podstawie analizy popiołu stwierdzono, że rzeczywista zawartość napełniacza w kompozytach (tabela 2) odbiega od wartości, jakie wprowadzano do stopionego PA 6 w procesie wytłaczania. Związane jest to odparowaniem wody strukturalnej z HNT oraz odłączaniem się grup

wodorotlenowych [6, 11]. Ponadto stwierdzono, że im większa zawartość HNT w kompozycie, tym rozrzut wyników badań jest większy. Można na tej podstawie przypuszczać, że im większa zawartość nanorurek, tym ich zdyspergowanie w matrycy poliamidowej jest mniej jednorodne, co potwierdzają mikrofotografie SEM (rys. 1) i mapy rozkładu atomów krzemu (rys. 2).

Jedną z ważniejszych właściwości przetwórczych materiałów polimerowych jest ich lepkość w stanie stopionym. Zależy ona od średniego ciężaru cząsteczkowego polimeru, ale również rodzaju i zawartości napełniacza [12, 13]. Pośrednią miarą lepkości materiału polimerowego jest masowy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*), którego wartość jest tym mniejsza im większa jest lepkość stopionego materiału kompozytu.

Tabela 2. Zawartość HNT w kompozytach i ich wskaźnik szybkości płynięcia (MFR)

Table 2. The HNT contents in PA6 composites and their Melt Flow Rate (MFR)

Kompozyt	Średnia zawartość HNT % wag	MFR (230 °C; 2,16 kg) g/10 min
PA 6 + 1,5 % mas. HNT	$0,63 \pm 0,08$	$4,2 \pm 0,1$
PA 6 + 3 % mas. HNT	$1,95 \pm 0,27$	$3,9 \pm 0,1$
PA 6 + 5 % mas. HNT	$3,49 \pm 0,64$	$3,6 \pm 0,1$
PA 6 + 10 % mas. HNT	$7,75 \pm 1,57$	$3,2 \pm 0,1$
PA 6 + 20 % mas. HNT	$14,73 \pm 2,78$	$2,8 \pm 0,1$

W tabeli 2 zestawiono wyniki badań wskaźnika szybkości płynięcia kompozytów PA6/HNT. Na ich podstawie stwierdzono, że w przypadku próbek zawierających 1,5; 3 i 5% mas. HNT lepkość osnowy zmniejszyła się w stosunku do czystego PA6.

Na podstawie mikrofotografii SEM można wnioskować o stopniu zdyspergowania nanonapełniacza w polimerowej osnowie. Mikrofotografie SEM poliamidu 6 oraz kompozytów PA6/HNT przedstawiono na rys. 1 a-d. Kruche przełomy do obserwacji morfologii kompozytów wykonano prostopadle do kierunku przepływu tworzywa, co ma znaczenie dla interpretacji mikrofotografii SEM, ponieważ nanorurki

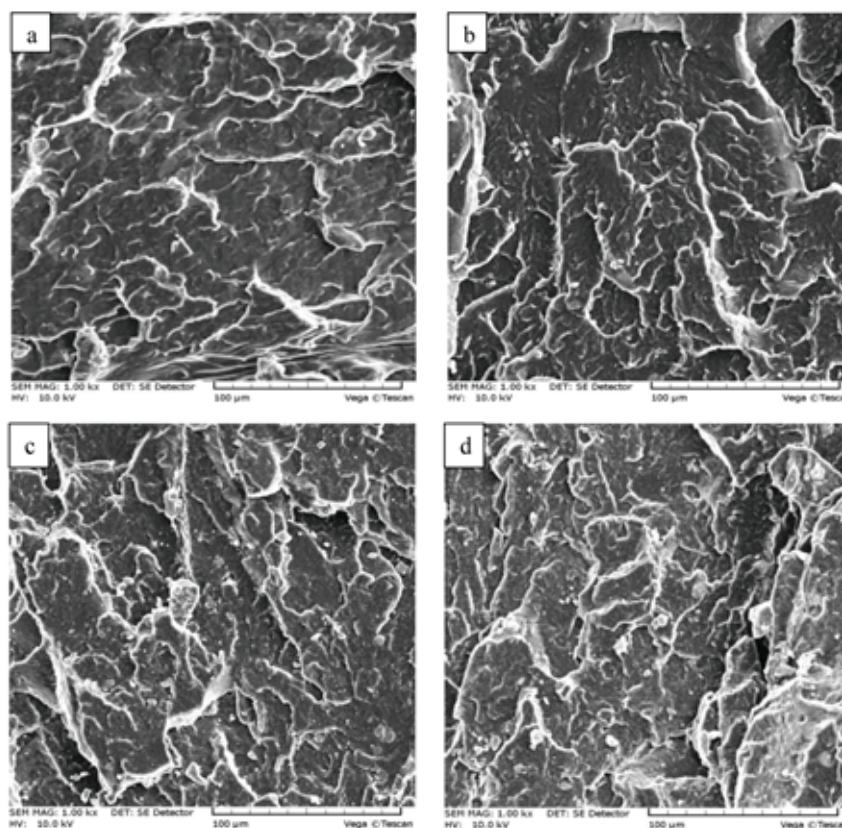
haloizytowe na zdjęciach kompozytów widoczne są wówczas w postaci białych punktów

Na zdjęciu kompozytu zawierającego 5% mas. haloizytowych nanorurek widoczne jest stosunkowo dobre ich zdyspergowanie w osnowie poliamidowej (rys. 1 b). Mniejszy stopień zdyspergowania i aglomeraty nanocząstek widoczne są przy zawartości HNT wynoszącej 10% mas. oraz 20% mas. (rys. 1 c, d).

Bardziej jednorodne rozmieszczenie atomów krzemu HNT w osnowie poliamidu 6 stwierdzono w przypadku kompozytu zawierającego 1,5% mas. HNT (rys. 2 a). W kompozycie zawierającym 5% mas. HNT (rys. 2 b) można zauważyć obszary o większym zagęszczeniu atomów

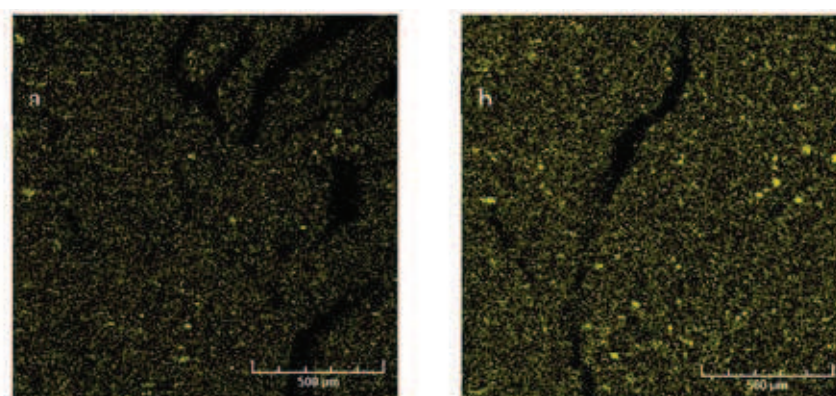
Si, świadczące o obecności aglomeratów nanonapełniacza. Na podstawie map rozkładu atomów krzemu stwierdzono, że stopień zdyspergowania haloizytowych nanorurek zmniejsza się ze wzrostem udziału nanonapełniacza w poliamidowej osnowie.

Na rysunku 3 i 4 przedstawiono termogramy DSC poliamidu 6 i kompozytów zarejestrowane odpowiednio podczas chłodzenia i drugiego ogrzewania próbek. Wielkości wyznaczone na ich podstawie zestawiono w tabeli 3.



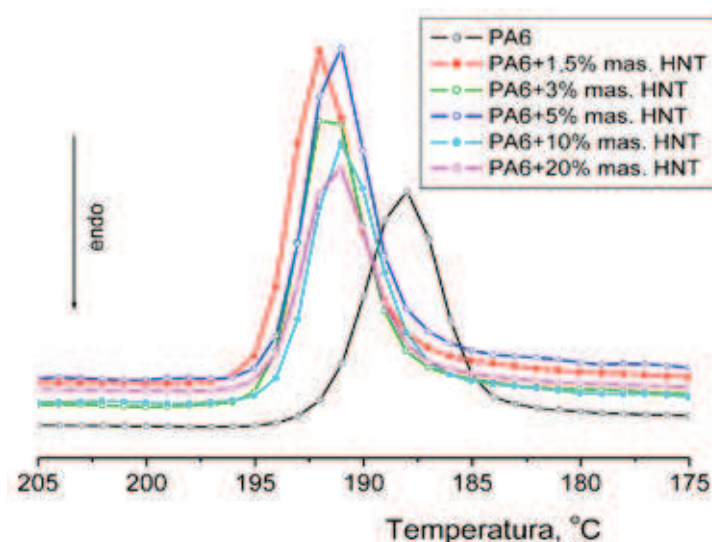
Rys. 1. Mikrofotografie SEM przełamów: a) PA6; b) K3; c) K4; d) K5

Fig.1 SEM images of fracture: a) PA6; b) K3; c) K4; d) K5

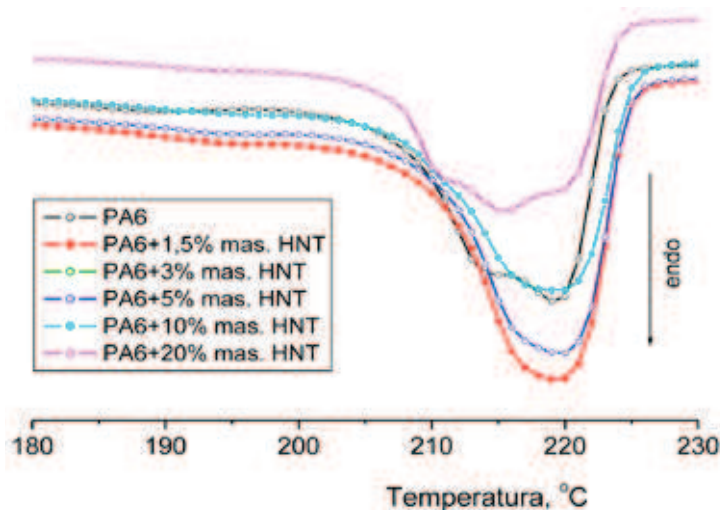


Rys. 2. Mapy rozkładu atomów krzemu kompozytów PA6/HNT zawierających: a) 1,5 % mas. HNT, b) 5% mas. HNT

Fig. 2 Distribution maps of silica atoms of PA6 / HNT composites containing: a) 1,5 % weight HNT, b) 5% weight HNT



Rys. 3. Termogramy DSC zarejestrowane podczas chłodzenia próbek
Fig. 3 DSC thermograms recorded during cooling of samples



Rys. 4. Termogramy DSC zarejestrowane podczas drugiego ogrzewania próbek
Fig. 4 DSC thermograms recorded during second heating of samples

Tabela 3. Wielkości wyznaczone na podstawie termogramów DSC

Table 3. Characteristic values determined on the basis of DSC thermograms

Zawartość HNT % mas.	$T_{kr,0}$ ¹⁾ °C	T_{kr} ¹⁾ °C	D °C	T_m ¹⁾ °C	ΔH_m J/g	X_c %
0	181,0	189,0	15,0	220,7	64,02	26,7
1,5	182,0	192,0	14,0	219,4	65,56	27,7
3	182,0	192,0	14,0	219,7	59,57	25,6
5	184,0	191,0	12,0	219,6	66,24	29,0
10	185,0	191,0	11,0	219,6	53,98	25,0
20	185,0	191,0	11,0	215,4	47,94	25,0

¹⁾ Dokładność pomiaru $\pm 0,5$ °C

Zauważono, że wartości: temperatura początku krystalizacji ($T_{kr,0}$) i temperatura, w której krystalizacja zachodzi z maksymalną szybkością (T_{kr}) w przypadku wszystkich kompozytów PA6/HNT mają wyższe wartości niż niemodyfikowany PA 6. Ponadto z danych zawartych w tabeli 3 widać, że zakres temperatury, w którym zachodzi krystalizacja osnowy (D) kompozytów ma mniejsze wartości niż w przypadku niemodyfikowanego PA6, co świadczy o tym, że w obecności nanonapełniacza krystalizacja poliamidu zachodzi szybciej [8].

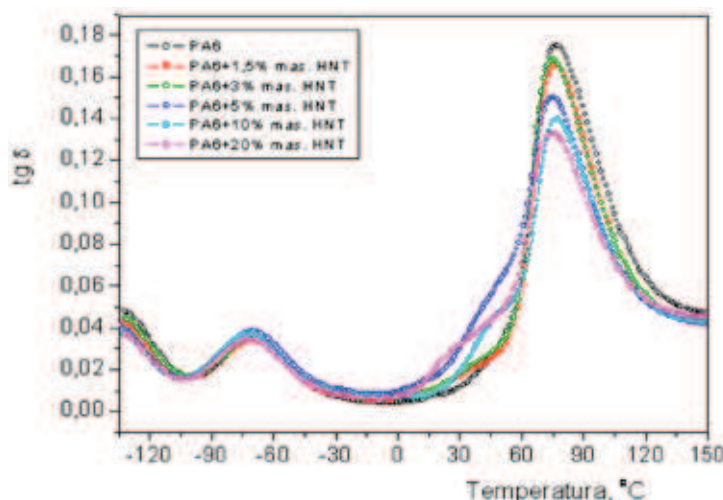
Efekt nukleujący nanorurek jest dominujący w przypadku kompozytu zawierającego 5% mas. HNT. Przy większych zawartościach (10 i 20% mas.) oraz przy zawartości 3% wag. wpływ HNT na proces krystalizacji jest dwójakiego rodzaju. Z jednej strony pełnią one rolę nukleanta, na którym tworzą się zarodki krystalizacji, z drugiej strony wiązania wodorowe między HNT i grupami amidowymi łańcucha poliamidowego powodują ograniczenie ruchliwości segmentów makrocząsteczek, co zmniejsza zawartość fazy krystalicznej w kompozytach [14, 15].

Na podstawie termogramów DSC zarejestrowanych podczas drugiego ogrzewania próbek (rys. 4) i danych zawartych w tabeli 3 stwierdzono, że temperatura topnienia fazy krystalicznej (T_m) matrycy ma zbliżo-

ne wartości (215,4–220,7°C), więc dodatek HNT nie wpłynął istotnie na tę wielkość.

Lepkosprężyste cechy poliamidu 6 i kompozytów PA 6/HNT w funkcji temperatury określano na podstawie badań DMTA. Wiadomo, że w PA6 występują trzy procesy relaksacyjne, oznaczane jako α , β i γ [16]. Najwyraźniejszy pik relaksacji α odpowiada temperaturze zeszklenia (T_g) poliamidu i spowodowany jest ruchami segmentów makrocząsteczek w obszarze amorficznym. Jego położenie zależy m. in. od struktury polimeru, zawartości wody w próbce oraz częstotliwości pomiaru [17, 18]. Relaksacja β przypisywana jest ruchom polarnych grup amidowych nietworzących wiązań wodorowych oraz cząsteczkom wody przyłączonym do makrocząsteczek polimeru poprzez wiązania wodorowe. Z kolei relaksację γ tłumaczy się ruchami grup amidowych i grup metylenowych [16].

Jak widać na krzywych zmian współczynnika stratności mechanicznej $\text{tg} \delta$ w funkcji temperatury, zamieszczonych na rys. 5, w pełni zarejestrowano tylko dwa przejścia relaksacyjne: α i β . Można jednak zauważyć, że poniżej temperatury ok. -110°C wartość $\text{tg} \delta$ zwiększa się, co świadczy o początku pojawienia się relaksacji γ . Gdyby badania prowadzono poniżej temperatury -135°C zarejestrowane zostałyby również to przejście relaksacyjne.



Rys. 5. Zależność współczynnika stratności mechanicznej $\text{tg} \delta$ od temperatury

Fig. 5 Mechanical loss coefficient $\text{tg} \delta$ in dependence on temperature

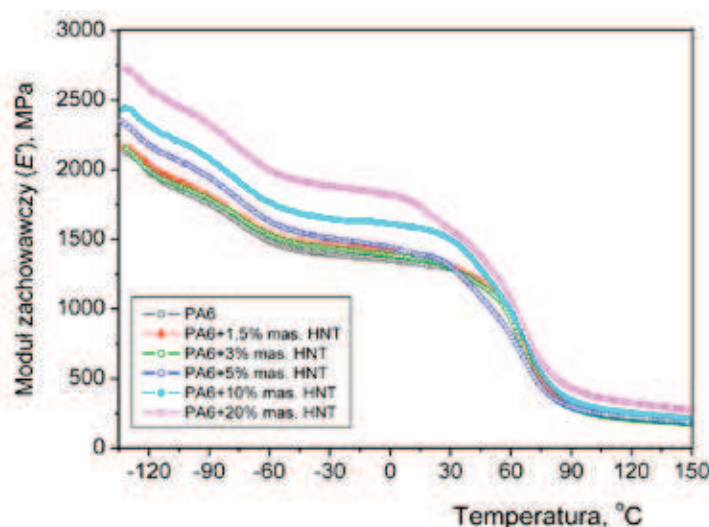
Tabela 4. Temperaty przejść relaksacyjnych wyznaczone na podstawie badań DMTA

Table 4. Temperatures of transitions α and β determined on the basis of DMTA

Zawartość HNT % mas.	Temperatura przejścia relaksacyjnego, °C		Wartość tg δ relaksacji α
	relaksacja α (T_g)	relaksacja β	
0	77,4	-68,0	0,175
1,5	77,4	-69,1	0,165
3	76,3	-68,9	0,168
5	76,3	-69,3	0,150
10	78,6	-70,7	0,139
20	76,6	-71,4	0,133

Wyznaczone z badań DMTA temperatury przejść relaksacyjnych α oraz β zestawiono w tabeli 4. Stwierdzono, że w przypadku kompozytu PA6/HNT zawierającego 10 % mas. nanorurek temperatura zeszklenia T_g osnowy poliamidowej jest nieznacznie wyższa niż niemodyfikowanego PA 6. Wyjaśnić można to wspomnianymi wcze-

śniej oddziaływaniami między HNT i grupami amidowymi łańcucha poliamidowego, co utrudnia ruchy segmentów makrocząstek [17]. Relaksacja β natomiast, w przypadku wszystkich badanych kompozytów PA6/HNT, zachodzi w temperaturze nieznacznie niższej niż relaksacja β niemodyfikowanego PA6.

Rys. 6. Zależność modułu zachowawczego E' od temperaturyFig. 6 Storage modulus E' in dependence on temperature

Na rysunku 6 przedstawiono zmiany modułu zachowawczego (E') niemodyfikowanego PA 6 i kompozytów PA 6/HNT w funkcji temperatury. Jak można zauważyć kompozyty zawierające 1,5 i 3% mas. HNT, w całym badanym zakresie temperatury, mają wartości E' zbliżone do nie-

modyfikowanego PA 6. Natomiast w przypadku kompozytów zawierających 10 i 20% mas. HNT wartości modułu zachowawczego są większe niż E' niemodyfikowanego poliamidu 6, co potwierdza fakt, że haloizytowe nanorurki zwiększają sztywność osnowy poliamidowej.

Tabela 5. Właściwości mechaniczne PA6 i kompozytów PA6/HNT

Table 5. Mechanical properties of PA6 and PA6/HNT composites

Próbka	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Moduł sprężystości przy rozciąganiu [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
PA 6	63,6 ± 0,6	837 ± 84	365,9 ± 67,2
K1	64,8 ± 0,4	1021 ± 17	223,5 ± 16,1
K2	66,4 ± 0,4	1038 ± 22	171,6 ± 24,4
K3	72,0 ± 0,6	1130 ± 8	94,2 ± 39,5
K4	74,0 ± 0,3	1227 ± 26	64,6 ± 6,4
K5	76,0 ± 0,5	1352 ± 18	22,3 ± 1,0

Właściwości mechaniczne PA6 zależą głównie od jego struktury krystalicznej, przede wszystkim zawartości fazy krystalicznej, rozmiarów sferolitów oraz form krystalograficznych. W przypadku kompozytów z matrycą poliamidową, właściwości te zależą również od rodzaju i zawartości napelnacza, jego stopnia zdyspergowania oraz adhezji na granicy faz polimer/napelniacz [19, 20].

Wyniki oznaczeń cech wytrzymałościowych w próbie statycznego rozciągania zestawiono w tabeli 5. Jak widać, wytrzymałość i moduł sprężystości przy rozciąganiu kompozytów są większe niż niemodyfikowanego PA6, a wartości wydłużenia przy zerwaniu mniejsze, przy czym wszystkie wartości zależą od zawartości haloizytowych nanorurek. Najwyższymi wartościami wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości przy rozciąganiu charakteryzowały się próbki zawierające 10 i 20% mas. HNT. Z danych zawartych w tabeli 5 wynika, że w przypadku kompozytu zawierającego 20% mas. HNT wartość wydłużenia przy zerwaniu jest dużo mniejsza aniżeli w przypadku kompozytu zawierającego 10% mas. nanorurek, co związane jest z obecnością aglomeratów HNT (zob. mapy rozkładu atomów Si). Ze względu na mniejszą powierzchnię kontaktu, aglomeraty zmniejszają zdolność do tworzenia się wiązań między napelniaczem i matrycą, zmniejszają też współczynnik kształtu.

Analizując dane zawarte w tabeli 5 stwierdzono, że wzmocnienie matrycy poliamidowej jest mniejsze niż oczekiwano. Można przypuszczać,

że przyczyną tego, obok obecności aglomeratów HNT, jest częściowa degradacja makrocząsteczek spowodowana wytłaczaniem i wtryskiwaniem kompozytów. W celu potwierdzenia tej hipotezy, należałoby określić średni ciężar cząsteczkowy (\bar{M}) matrycy poliamidowej, na przykład metodą lepkościową. Jednak ze względu na dużą powierzchnię właściwą na cząstek HNT, dokładne wyekstrahowanie PA6 z kompozytów nie jest możliwe, więc w takim przypadku oznaczenie \bar{M} byłoby obarczone dużym błędem. Pośrednio, potwierdzeniem częściowej degradacji makrocząsteczek w badanych kompozytach są wyniki badań MFR (por. tabela 2). Wiadomo, bowiem, że MFR stanowi przybliżoną miarę lepkości polimeru w stanie stopionym, a zatem również średniego ciężaru cząsteczkowego, gdyż wskaźnik szybkości zwiększa się, gdy \bar{M} maleje [21].

4. PODSUMOWANIE

Na podstawie map rozkładu atomów krzemu, które są miarą dyspersji nanocząstek HNT stwierdzono, że im większa zawartość nanonapelnacza, tym jego zdyspergowanie w matrycy poliamidowej jest mniej jednorodne. W zależności od zawartości haloizytowych nanorurek w matrycy poliamidowej mogą one pełnić rolę czynnika nukleującego, na którym tworzą się heterogeniczne zarodki krystalizacji albo, na skutek silnych oddziaływań z grupami amidowymi łańcuchów polimerowych, ograniczać ruchliwość segmentów makrocząsteczek

poliamidu 6. Mniejszy niż oczekiwano, efekt wzmocnienia matrycy poliamidowej jest prawdopodobnie spowodowany częściową degradacją makrocząsteczek oraz niejednorodnym zdyspergowaniem HNT w matrycy poliamidowej. W dalszych pracach celowe jest użycie do wytwarzania kompozytów PA 6/HNT nanonapełniacza o zmodyfikowanej powierzchni. Powinno to poprawić zdyspergowanie halozytowych nanorurek w matrycy poliamidowej oraz zwiększyć kompatybilność między nanonapełniaczem i polimerem.

LITERATURA

1. Bhattacharyya A.R., Sreekumar T.V., Liu T., Kumar S., Ericson L.M., Hauge R.H., Smalley R.E.: *Polymer* 2003, **44**, 2373.
2. Gorga R.E., Cohen R.E.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2004, **42**, 2690.
3. Li C., Liu J., Qu X., Yang Z.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, **112**, 2647.
4. Ye Y., Chen H., Wu J., Ye L.: *Polymer* 2007, **48**, 6426.
5. Miltner H. E.: *Polymer* 2006, **47**, 826.
6. Marney D. C. O., Russell L. J., Wu D. Y.: *Polym. Degrad. Stab.* 2008, **93**, 1971.
7. Ning N., Yin Q., Luo F., Zhang Q., Du R., Fu Q.: *Polymer* 2007, **48**, 7374.
8. Guo B., Zou Q., Lei Y., Du M., Liu M., Jia D.: *Thermochimica Acta* 2009, **484**, 48.
9. Pasbakhsh P., Ismail H., Fauzi M. N. A., Bakar A. A.: *Polym. Test.* 2009, **28**, 548.
10. Fornes T. D., Paul D. R.: *Polymer*, 2003, **44**, 3945.
11. Joussein M. E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B.: *Clay Minerals* 2005, **40**, 383.
12. Zhao C., Quin H., Gong F., Feng M., Zhang S., Yang M.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **87**, 183.
13. He Ch., Liu T., Tjiu W. Ch., Sue H. J., Yee A. F.: *Macromolecules* 2008, **41**, 193.
14. Fornes T. D., Paul D. R.: *Polymer* 2003, **44**, 3945.
15. Wunderlich B.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, no. 3, 383.
16. Campoy I., Arribas J. M., Zaporta M. A. M., Marco C., Gómez M. A., Fatou J. G.: *Eur. Polym. J.* 1995, **31**, 475.
17. Baschek G., Hartwig G., Zahradnik F.: *Polymer* 1999, **40**, 3433.
18. Sterzyński T., Tomaszewska J., Piszczek K., Skórzewska K.: *Comp. Sci. Tech.* 2010, **70**, 966.
19. García-López D., Gobernado-Mitre I., Fernández J. F., Merino J.C., Pastor J. M.: *Polymer* 2005, **46**, 2758.
20. Bureau M. N., Denault J., Cole K. C., Enright G. D.: *Polym. Eng. Sci.* 2002, **42**, 1897.
21. Żuchowska D.: "Polimery konstrukcyjne", WNT, Warszawa, wyd. II, 2000.

Publikację przyjęto do druku: 24.06.16