

Anna BRZOZOWSKA-STANUCH<sup>1)\*</sup>, Stanisław RABIEJ<sup>2)</sup>, Marek MAŚLANKA<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o., Bielsko-Biała

<sup>2)</sup> Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, Wydział Nauk o Materiałach i Środowisku

\* e-mail: anna.brzozowska@bosmal.com.pl

## Badania kalorymetryczne PA6 oraz kompozytów PA6/wielościennie nanorurki węglowe

**Streszczenie.** W przedstawionym artykule badano wpływ temperatury i promieniowania UV na strukturę poliamidu 6 oraz jego nanokompozytów z wielościennymi nanorurkami węglowymi. Kompozyty PA6 z MWNT otrzymano przez mieszanie w stopie nanorurek węglowych osadzonych na nośniku polimerowym w postaci masterbacza z bazowym PA6 a następnie badano ich krystalizację i proces topnienia. Wyniki różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), pokazują dwa piki egzotermiczne krystalizacji w przypadku nanokompozytów PA6/MWNT podczas gdy, dla matrycy PA6 obserwuje się pojedynczy, egzotermiczny pik. Próbki zawierające wielościennie nanorurki węglowe charakteryzowały się ponadto wyższym stopniem krystaliczności i brakiem widocznego na krzywych DSC przebiegu egzotermii topnienia, wskazującej na obecność mniej stabilnej termicznie fazy  $\gamma$ , wyraźnej na krzywych PA6.

**CALORIMETRIC STUDIES OF PA6 AND COMPOSITES PA6/MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES**

**Summary.** In the paper, the effect of UV radiation and temperature on the structure of nylon 6 and its nanocomposites with multi-walled carbon nanotubes was shown. PA6 composites prepared by a simple melt-compounding of multi-walled carbon nanotubes in a polymer supported as the master batch with the base of PA6 and then their crystallization and melting behavior were studied. Differential scanning calorimetry (DSC), indicate the presence of two exothermic crystallization peaks in the case of PA6/MWNT nanocomposites while, in the case of the PA6 matrix, a single exothermic peak was observed. Samples containing multi-walled carbon nanotubes were also characterized by a higher degree of crystallinity and the lack of visible DSC inflection of the exotherm point, indicating the presence of the less thermally stable  $\gamma$  phase, which was clearly visible on PA6 curves.

### 1. WPROWADZENIE

Poliamidy alifatyczne, powszechnie znane jako nylony, są klasą termoplastycznych polimerów, które zawierają wiązanie amidowe (CONH) w szkieletcie makrocząsteczki. Pomiedzy grupami amidowymi występują wiązania wodorowe, warunkujące szereg ich własności [1]. Poliamid stał się pierwszym prawdziwie syntetycznym włóknem, które zostało skomercjalizowane. Poliamid 6 (PA6) jest wysokiej jakości tworzywem konstrukcyjnym, syntezę którego opracowano w 1938 r. w Niemczech w laboratoriach IG Farben przez zespół kierowany przez Paula Schlacka. Polimery te charakteryzują się m.in. wysoką wytrzymałością mechaniczną, sztywnością i twardością, dobrą wytrzymałością zmęczeniową, odpornością na ścieranie i zarysowania oraz wysoką odpornością chemiczną, zwłaszcza na działanie rozpuszczalników organicznych, w tym olejów, smarów, paliw. Poliamidy mają ogromne znaczenie handlowe, przy czym aż 54% z wytwarzanych poliamidów, stanowi PA6, podczas gdy PA 66 około 36% [4]. Prawie 75% poliamidów jest stosowane jako włókna, a około 15% jako tworzywa konstrukcyjne. Poliamidy dzięki swoim właściwościom są szeroko stosowane w takich sektorach jak: przemysł motoryzacyjny – części w rejonie silnika, wirniki wentylacyjne, wyposażenie wewnątrz i na zewnątrz pojazdów; przemysł elektrotechniczny – gniazda, obudowy, złącza, wtyki; przemysł budowlany, meblowy, do wyrobu artykułów sportowych; w artykułach gospodarstwa domowego

– części lodówek, zamrażarek, wirówek [2]. Poliamidy wykazują bardziej zróżnicowany polimorfizm niż większość innych klas polimerów, jednakże wyróżnia się generalnie dwie główne formy krystalitów:  $\alpha$  i  $\gamma$ , pozostałe traktuje się jako warianty form głównych występujące w specyficznych wypadkach [6]. Semikrystaliczna struktura poliamidów jest powodem ich dobrego balansu właściwości. Faza amorficzna, o mniejszej ilości wiązań wodorowych [3], przyczynia się do odporności na uderzenia oraz do wysokich wytrzymałości z kolei faza krystaliczna pochodzi z grupy amidowej, która ulega połączeniu wiązaniem wodorowym, warunkuje wysoką twardość, stabilność termiczną i odporność chemiczną. Poliamidy są higroskopijne – tworzą się w nich wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami wody a polarną grupą amidową. Absorpcja wody jest większa w obszarach amorficznych wskutek większej dostępności grup amidowych. Semikrystaliczna struktura poliamidów ma również ogromne znaczenie w procesach degradacji i starzenia materiałów polimerowych ze względu na fakt, iż dyfuzja tlenu jest ograniczona wyłącznie do bezpostaciowych regionów tworzywa. Degradacja jest procesem niepożądanym w większości stosowanych polimerów. Na ogół prowadzi do zmian w chemicznej i fizycznej strukturze polimeru, powodując utratę wielu użytecznych właściwości, takich jak: masa cząsteczkowa, wytrzymałość mechaniczna, udarność a także właściwości estetycznych: koloru, połysku, faktury. Żywotność polimerów jest ograniczona przez proces ich rozkładu, który może być wywołany

szeregiem czynników środowiskowych: temperaturą, promieniowaniem UV, wilgotnością, zanieczyszczeniami powietrza, obciążeniami mechanicznymi oraz drobnoustrojami [5]. Polimery w tym poliamidy w czystej postaci są używane jedynie w nielicznych przypadkach. W celu zmiany ich właściwości przetwórczych, struktury i właściwości użytkowych stosuje się różnego rodzaju materiały pomocnicze, np. w trakcie przygotowania mieszanek polimerów. Jednym z głównych celów modyfikowania materiałów polimerowych jest poprawa wielu cech użytkowych, w tym twardości, odporności na zarysowania i odporności na promieniowanie UV oraz na oddziaływanie różnych substancji chemicznych [7]. Duże znaczenie użytkowe mają procesy modyfikowania materiałów polimerowych na potrzeby elektroniki, zwłaszcza wtedy, gdy wytwarza się z nich nośniki podzespołów elektronicznych. Dopiero we wczesnych latach dziewięćdziesiątych XX wieku jako dodatek modyfikujący właściwości przewodzące poliamidów zastosowano wielowarstwowe nanorurki węglowe. Nanorurki węglowe zdyspergowane w matrycy polimerowej, tworzą nanokompozyt polimerowy – materiał o jakościowo nowych właściwościach [8-9]. Nanokompozyty polimerowe są to materiały dwufazowe w których w matrycy polimerowej, są równomiernie rozproszony cząstki nanonapełniacza i przynajmniej jeden z wymiarów tych cząstek nie przekracza kilku nanometrów [10-12]. Jako matryce polimerowe stosowane są: elastomery [13], tworzywa termoplastyczne [14] i utwardzalne [15], a jako drugi składnik są to najczęściej substancje nieorganiczne. Nanorurki są znacznie mniejsze w porównaniu do innych dodatków wprowadzanych do polimerów i nie są wrażliwe na oddziaływanie naprężeń ścinających. Powstały nanokompozyt przyjmuje formę izotropową i wyróżnia się wyjątkowo wysokimi charakterystykami fizyko-mechanicznymi, takimi jak: wytrzymałość, odporność na odkształcenia dynamiczne, ciągliwość, przewodność elektryczna i podwyższona odporność termiczna. Produkty otrzymywane z nanokompozytów polimerowych zawierających nanorurki węglowe cechuje: doskonała jakość powierzchni, brak zniekształceń, jednakowy skurcz w każdym kierunku. Niskie napełnienie nie wpływa na zmianę lepkości polimeru w warunkach przetwórstwa [8].

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1. Materiały i przygotowanie próbek

Do wykonania próbek z PA6, wykorzystano granulaty powszechnie stosowany w przemyśle: „PA 6 S 27 BL Natural” produkcji Rhodia Engineering Plastics. Stosując technikę wtryskową, z granulatu wytworzono płytki o grubości ~1 mm. Wykorzystano w tym celu wtryskarkę Battenfeld Plus 35/75 UNILOG B2. W celu wprowadzenia nanorurek węglowych do osnowy poliamidowej zastosowano masterbatch Plasticyl®1503 o 15% zawartości nanorurek węglowych firmy Nanocyl. Plasticyl należy on do unikalnej rodziny termoplastycznych koncentratów nanorurek węglowych, głównie do zastosowań wymaga-

jących przewodności elektrycznej lub ochrony przed wyładowaniami elektrostatycznymi (ESD). Plasticyl zawiera wielościennie nanorurki węglowe – główny produkt firmy Nanocyl o nazwie handlowej Nanocyl™ NC 7000 produkowane, poprzez proces chemicznego osadzania z par (ang. Chemical Vapor Deposition; CVD). Kompozyty z nanorurkami węglowymi w ilości 2% przygotowano w Zakładach Azotowych w Tarnowie. Proces wytłaczania prowadzony był na laboratoryjnej linii do wytłaczania Maris TM 58 MW40.

### 2.2. Warunki i parametry badania

Przyspieszone starzenie pod działaniem promieniowania UV, badanych materiałów prowadzono przy użyciu Weather-Ometru – Atlas Xenon Weather Ometer serii Ci4000, stosując jako źródło promieniowania filtrowaną lampę ksenonową. Komora jest nowoczesnym, kompletnym urządzeniem do kompleksowych badań starzeniowych z symulacją światła słonecznego i innych warunków klimatycznych. Zastosowanym źródłem światła była lampa ksenonowa chłodzona wodą. Automatyczna kontrola natężenia promieniowania jak i dawki napromienienia, a także możliwość regulacji temperatury i wilgotności względnej, umożliwiły pełne monitorowanie i sterowanie przebiegiem procesu starzenia. Starzenie próbek prowadzono w następujących warunkach: temperatura w komorze 120°C oraz 70°C; natężenie promieniowania o długości fali 340 nm: 1,03 W/m<sup>2</sup>, wilgotność względna ~8%. Czas starzenia próbek wynosił 1h. Skutki ekspozycji badanego materiału na promieniowanie UV i wygrzewanie w temperaturze powyżej T<sub>g</sub>, oceniano pod względem zmian zachodzących w jego strukturze krystalicznej.

### 2.3 Metody badawcze

Badania metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC przeprowadzono przy użyciu systemu analitycznego TA Instruments Q2000. Jako wzorzec stosowano indygnę oraz adamantan. Masa próbek zawierała się w granicach 10 do 15 mg. Próbkę badano w atmosferze azotu stosując cykl: ogrzewanie – chłodzenie – ogrzewanie, przy jednakowej szybkości grzania i chłodzenia: 20°C/min. Termogramy rejestrowano w układzie klasycznym, zakres zmian temperatury dla PA6 wynosił od 0°C do 280°C. Analizę termogramów DSC przeprowadzono wykorzystując oprogramowanie TA UNIVERSAL ANALYSIS 2000 – Advantage v5.4.0. Podstawę eksperymentalną do oznaczania stopnia krystaliczności stanowi wartość ciepła topnienia. Ustalane z pomiaru ciepła topnienia jest proporcjonalne do masowego udziału ilościowego fazy krystalicznej, a więc szukanego stopnia krystaliczności. Stopień krystaliczności obliczono z drugiego cyklu w trybie ogrzewania, korzystając ze wzoru [16]:

$$\kappa = \frac{\Delta H_{par}}{(1 - \phi)\Delta H_{par}^0} [\%]$$

gdzie:  $\Delta H_{par}$  – entalpia topnienia badanej próbki [J/g],  $\Delta H_{par}^0$  – entalpia topnienia polimeru całkowicie krysta-

licznego – w przypadku PA6  $\Delta H_{par}^0 = 230$  J/g [16],  $\phi$  – część wagowa nanorurek węglowych w nanokompozycie polimerowym

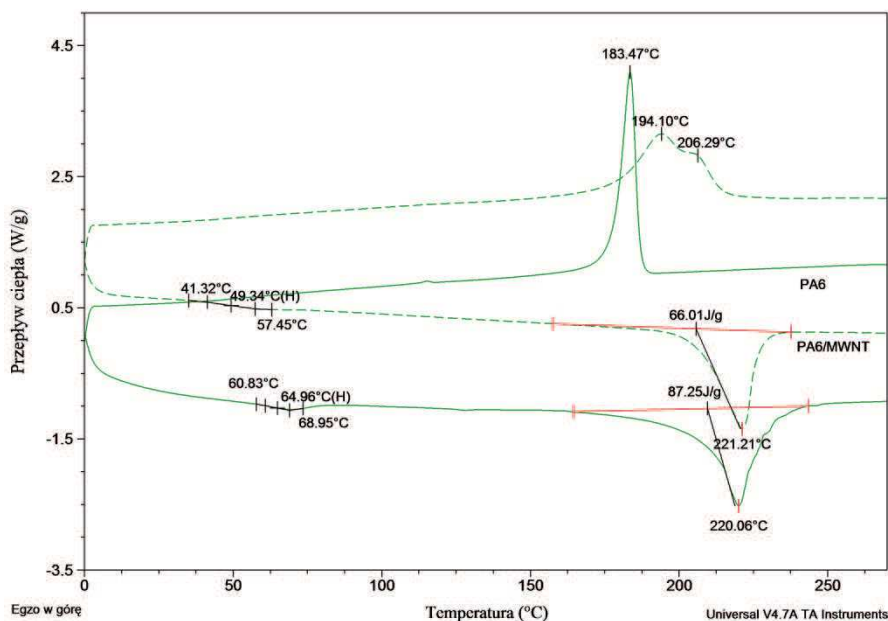
### 3. REZULTATY I DYSKUSJA

Różne dodatki do polimerów wpływają na ich strukturę, sposób krystalizacji, temperatury charakterystyczne jak i na sposób i mechanizm degradacji tworzywa. W czasie starzenia materiałów polimerowych, struktura polimeru ulega najczęściej nieodwracalnym zmianom. Aby określić zmiany zachodzące we właściwościach termicznych badanych materiałów i strukturze krystalicznej (stopniu krystaliczności), wywołane działaniem promieniowania UV, zastosowano metodę skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC. Na rysunku 1 i 2 przedstawiono krzywe DSC badanych próbek PA6 jak i PA6 z dodatkiem wielościennych nanorurek węglowych (PA6/MWNT), zarówno przed ekspozycją na promieniowanie UV oraz podwyższoną temperaturę.

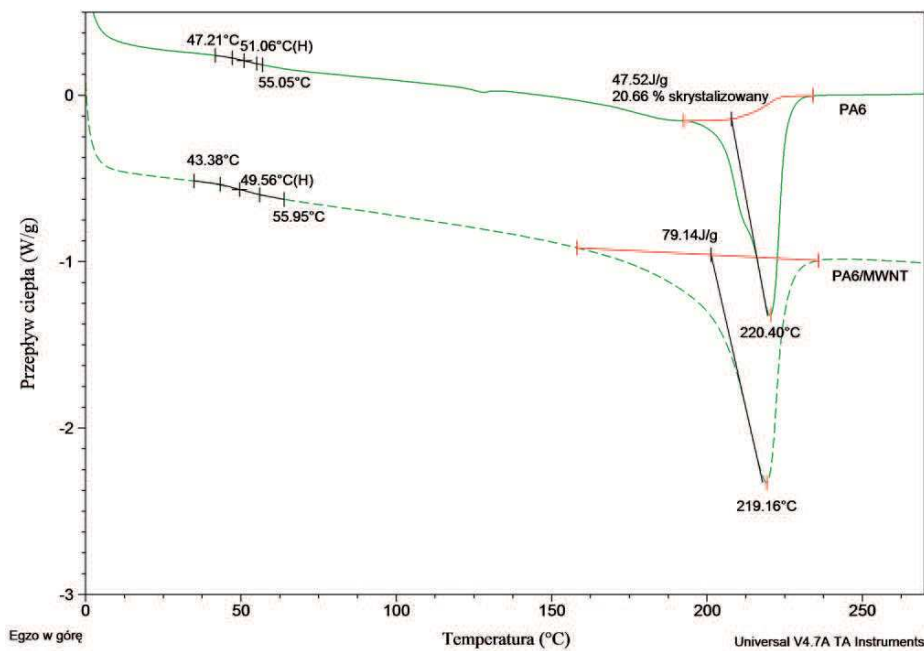
Ze względu na wysoka stabilność termiczną nanorurek węglowych, nanokompozyty sporządzone z ich udziałem cieszą się obecnie ogromnym zainteresowaniem. Próbki PA6 i jego nanokompozytów z MWNT ogrzewano do temperatury 280°C a następnie izotermicznie przetrzymano w tej temperaturze przez 5 min w celu wymazania „historii termicznej” próbek. Próbki chłodzono z prędkością 20°C/min (rys.1), po czym ponownie ogrzewano do 280°C. Jak widać na rysunku 1, dodatek MWNT w postaci masterbacza pozwolił na uzyskanie jednorodnego kompozytu o temperaturze krystalizacji 194°, czyli ok 10°C wyższej od czystego PA6 co spowodowane jest efektem nukleacyjnym nanorurek węglowych. Ponadto zaobserwowano dla próbek z MWNT dodatkowy pik krystalizacji w wyższych temperaturach (ok.

206°C). Obecność wspomnianego pik krystalizacji jest kwestią dyskusyjną, przypuszcza się, iż spowodowany jest on przez podwójną krystalizację – osobna krystalizacja poliamidu w masie i dodatkowa krystalizacja w/nanorurkach bądź też może być to spowodowane wysokim współczynnikiem kształtu nanorurek węglowych (powyżej 1000) [18]. Próbki bazowego PA6 w czasie drugiego cyklu grzania wykazują, charakterystyczne przebiegię na krzywej topnienia świadczące o występowaniu niższej temperaturowej, mniej stabilnej termicznie fazy  $\gamma$ . Na krzywej PA6/MWNT nie odnotowano obecności fazy  $\gamma$ , jednakże próbki kompozytu charakteryzowały się wyższym stopniem krystalizacji (35%) od próbek czystego PA6. Obie próbki mają bardzo zbliżone temperatury zeszklenia  $T_g$ . Następnie bazy PA6 oraz jego nanokompozyty poddano działaniu dwu zmiennych temperatur w obecności (i bez) promieniowania UV o dość wysokim natężeniu. W pierwszej kolejności próbki umieszczono w komorze starzeniowej w temperaturze 70°C i promieniowaniu 1,03 W/m<sup>2</sup>. Krzywe DSC z II-giego cyklu grzania oraz chłodzenia próbek PA6 zestawiono na rysunku 3 i PA6/MWNT, Rys. 4.

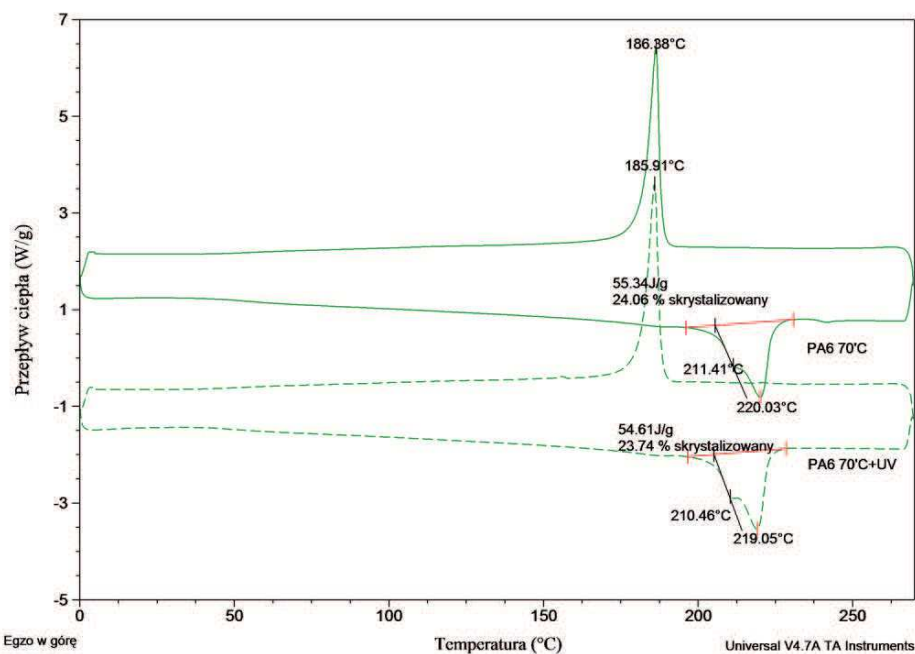
Jak widać na rysunku 3 oraz 4, ekspozycja materiałów na krótkotrwałe działanie promieniowania UV o natężeniu 1.03 W/m<sup>2</sup>, skutkuje w stopniu zanedbywalnym obniżeniem temperatury topnienia materiałów na skutek zachodzenia procesów fotodegradacyjnych. Na krzywych DSC próbek, nie zawierających MWNT, wyraźnie widać obecność fazy  $\gamma$  w badanych próbkach oraz stopień krystaliczności rzędu 24%. W próbkach zawierających nanorurki węglowe stopień krystaliczności rośnie po zastosowaniu promieniowania UV (36.2%). Można wnioskować, iż w materiale zaszły procesy rekrytalizacji, spowodowane działaniem promieniowania UV. Ponadto należy zauważyć, że w badanych próbkach w I-wszym cyk-



Rys. 1. Krzywe DSC — PA6 oraz - - - - PA6/MWNT, I-wszy cykl grzania, chłodzenie



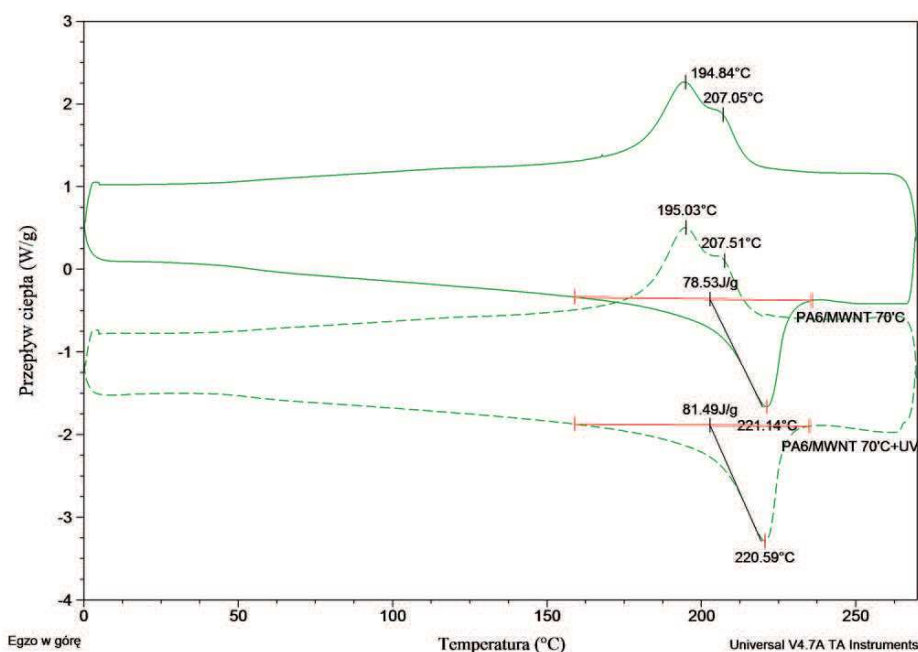
Rys. 2. Krzywe DSC — PA6 oraz ----- PA6/MWNT, II-gi cykl grzania



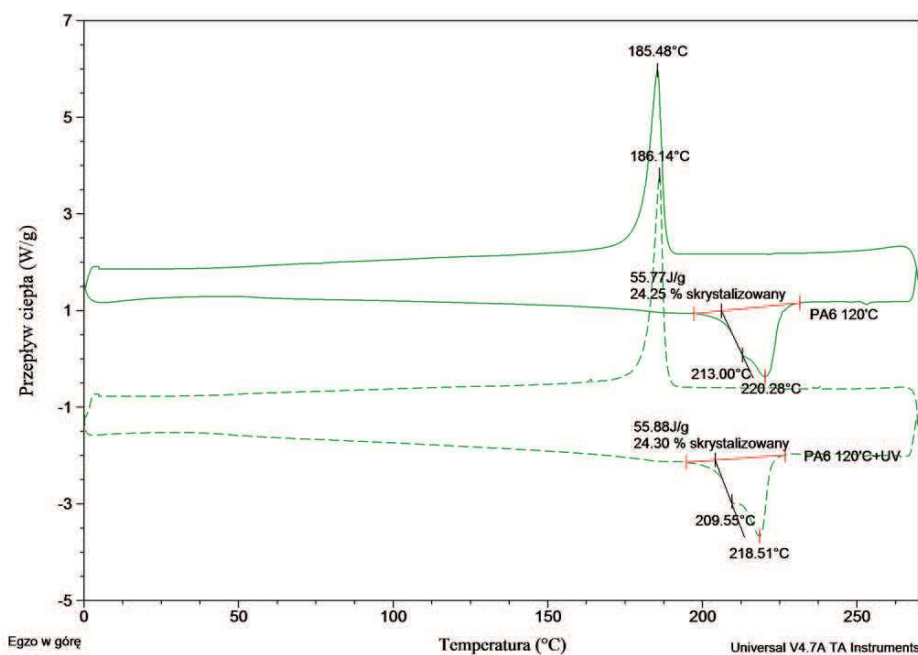
Rys. 3. Krzywe DSC próbek PA6 starzonych w temperaturze — PA6 70°C oraz temperaturze i promieniowaniu UV ----- PA670°C+UV, II-gi cykl grzania, chłodzenie

Iu grzania zaobserwowano dodatkowy endotermiczny pik, występujący przed pikiem topnienia – tak zwany „pik wygrzewania”, można nadmienić, iż pik ten zmienia swoje położenie zależnie od temperatury wygrzewania poliamidu. Im wyższa temperatura wygrzewania tym pik ten przesunięty jest w stronę wyższych temperatur. Pik ten, może być indukowany izotermiczną krystalizacją lub wygrzewaniem materiału. Można zauważyć, że

endoterma wywołana wygrzewaniem występuje w licznych termoplastycznych polimerach semikrystalicznych tj. polieteroeteroketon (PEEK), polisarczek fenylenu (PPS), politereftalan etylenu (PET) i izotaktyczny polistyren (PS). Możliwych, fizycznych przyczyn takiego zachowania się polimerów nie udało się jak dotąd ustalić i nie są one przedmiotem badań opisanych w artykule. Próbkę PA6 oraz nanokompozytów poddano także działaniu



Rys. 4. Krzywe DSC nanokompozytów PA6 starzonych w temperaturze — PA6/MWNT 70°C oraz temperaturze i promieniowaniu UV ----- PA6/MWNT 70°C+UV, II-gi cykl grzania, chłodzenie

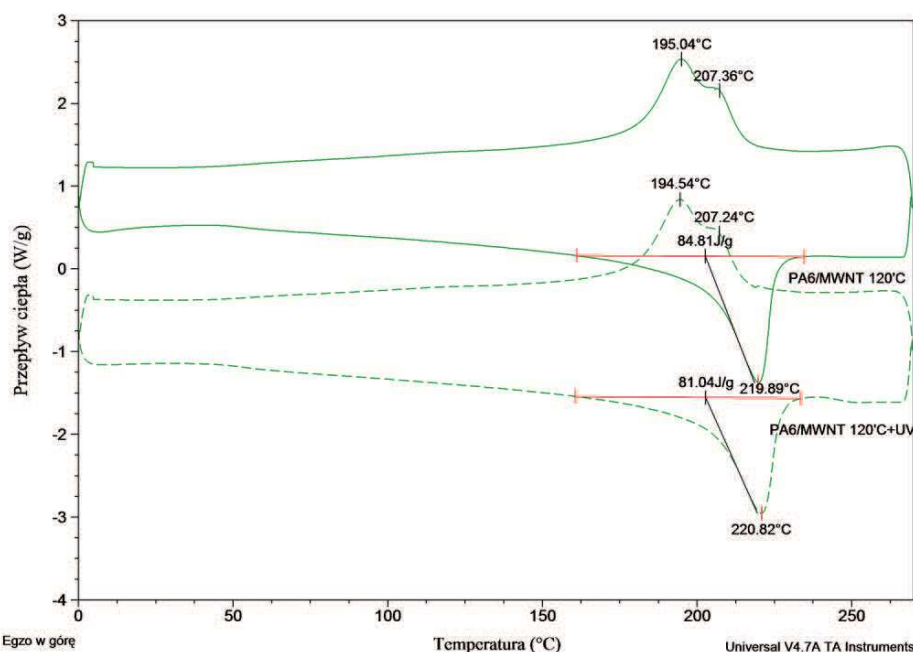


Rys. 5. Krzywe DSC próbek PA6 starzonych w temperaturze — PA6 120°C oraz temperaturze i promieniowaniu UV ----- PA6 120°C+UV, II-gi cykl grzania, chłodzenie

wysokiej temperatury (120°C), zarówno przy jak i bez udziału promieniowania UV. Wyniki wspomnianej ekspozycji zawarto na krzywych DSC – Rys. 5 i 6.

W przypadku próbek starzonych w podwyższonej temperaturze, również odnotowano obniżenie temperatury topnienia po ekspozycji na promieniowanie UV zarówno próbek bazowych PA6 jak i wypełnionych nano-

rurkami. Próbki PA6 w wyniku ekspozycji na UV nie zmieniły stopnia krystaliczności, w odniesieniu do próbek z MWNT, stopień krystaliczności spadł. Starzenia w temperaturze także nie uwidoczniły obecności fazy  $\gamma$  w próbkach z wielościennymi nanorurkami aczkolwiek w celu weryfikacji jej obecności i zawartości należałoby przeprowadzić badania dyfrakcyjne.



Rys. 6. Krzywe DSC nanokompozytów PA6 starzonych w temperaturze — PA6/MWNT 120°C oraz temperaturze i promieniowaniu UV ----- PA6/MWNT 120°C+UV, II-gi cykl grzania, chłodzenie

#### 4. WNIOSKI I PODSUMOWANIE

W artykule, przedstawiono wpływ dodatku wielościennych nanorurek węglowych na zachowanie osnowy PA6 podczas krystalizacji jak również porównywano temperatury topnienia, krystalizacji i zeszklenia bazowego PA6 i PA6/MWNT. Uzyskane wyniki wskazują, że obecność MWNT zwiększa stopień krystaliczności jak również podnosi temperaturę krystalizacji materiału w stosunku do temperatury krystalizacji samej osnowy. Wielościennie nanorurki węglowe w otrzymanych nanokompozytach, działają jako heterogeniczne zarodki nukleacji. Ponadto, nanorurki wpływają korzystnie na strukturę krystaliczną PA6, promując powstawanie fazy  $\alpha$ , niezależnie od temperatury wygrzewania. W przypadku nanokompozytów, zaobserwowano również występowanie dwóch pików krystalizacji materiału przy wyższych temperaturach od pojedynczego pików krystalizacji czystego PA6. Wysoka temperatura indukuje również powstawanie termodynamicznie stabilnych kryształów fazy  $\alpha$  w nanokompozytach. Ponadto dla próbek wygrzewanych odnotowano w I-wszym cyklu grzania obecność dodatkowego pików przed pikami topnienia, którego położenie zmienia się wraz z temperaturą a w przypadku próbek z nanorurkami jest on niezależny od działania promieniowania UV – można sądzić, iż nanorurki podobnie jak sadza stanowią stabilizację polimeru przed działaniem promieniowania UV.

#### BIBLIOGRAFIA

[1] Kohan, M. I., Nylon Plastics, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.

- [2] Albrecht W. Tworzywa sztuczne – poliamidy, WNT Warszawa, 1964.
- [3] Xenopoulos, A., Clark, E. S., Nylon Plastic Handbook, ed. by Kohan, M. I., Hanser Publishers, Munich, 1995.
- [4] Kroschwitz, J. I.; Howe-Grant, M., Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., John Wiley & Sons, Inc., Brisbane, 1996.
- [5] Wypych G., Weathering of Plastics. Testing to Mirror Real Life Performance. William Andrew and SPE, Norwich, 1999.
- [6] Urbańczyk G.W., Fizyka włókna. Własności fizyczne włókien, WNT, Warszawa, 1974.
- [7] Żenkiewicz M., Rytlewski P., Malinowski R., Polimery, 2011, 56, nr 3.
- [8] <http://tworzywa.com.pl/Wiadomości/Nanokompozyty-polimerowe-20977.html>.
- [9] Królikowski W., Rosłaniec Z. Kompozyty 4 (2004) 9, s. 3-16.
- [10] Alexandre M., Dubois Ph., Materials Science and Engineering, 2000, 28, s.1-63.
- [11] Gołębiowski J., Różański A., Gałęski A.: Polimery 2006, nr 5, s. 374.
- [12] Pięgowski J., Kiersnowski A., Dołęga J.: Polimery 2006, nr 10, s. 704.
- [13] Liu L., Jia D., Luo Y., Guo B.: J. Appl. Polym. Sci. 2006, 100, s.1905-1913.
- [14] Galewska A., Piorkowska E., Polimery, 2007, 52, s.323.
- [15] M. Kacperski Polimery 2002, nr 11-12, s. 801.
- [16] Wunderlich B., Macromolecular physics, 1973, vol. 3. New York: Academic Press.
- [17] Pielichowski K., Materiały V Szkoły Analizy Termicznej SAT'08, Wyd. Akapit, Kraków 2008.
- [18] Phang I. Y., Ma J., Shen L., W-D. Zhang T. Liu, Polym Int 2006, 55 s. 71-79.