

WPLYW CYKLICZNEJ OBRÓBKII TERMICZNEJ NA MECHANIZM ZNISZCZENIA NANOKOMPOZYTÓW POLIAMIDOWYCH

Anatolij SVIRIDENOK*, Irina NOVIK*, Andrej GRIGOREV**, Aleksandr SECHKO**

*Naukowo-Badawcze Centrum Problemów Zachowania Zasobów Narodowej Akademii Nauk Białorusi,
ul. Tizengauza 7, 230023 Grodno, Białoruś

**Instytut Mechaniki Metalopolimerowych Systemów im. W. A. Belogo Narodowej Akademii Nauk Białorusi,
ul. Kirowa 32A, 246050 Gomel, Białoruś

resource@mail.grodno.by, irinano@tut.by, aygri@tut.by, sechko1971@mail.ru

Streszczenie: W pracy wykazano, że ukierunkowana cykliczna obróbka termiczna w przedziale od kriogenicznych do wysokich temperatur pozwala w sposób zauważalny zmienić strukturę i mechanizm zniszczenia poliamidowych kompozytów z dodatkiem nanocząstek i nanorurek węglowych.

1. WSTĘP

Wyniki badań uwzględniające sposób otrzymywania polimerowych nanokompozytów świadczą o tym, że ich struktura i fizyko-mechaniczne właściwości istotnie zależą od ich składu, stopnia uporządkowania struktury i optymalnego, fazowego wzajemnego współdziałania dwóch faz, tj. poliamidowej matrycy i napełniacza spełniającego określone zadanie (Ajayan i inni, 2003; Hafenmueller i inni, 2006; Chwalun, 2000; Sviridenok i inni, 2007). Rozstrzygającą rolę w tych procesach odgrywa technologia wytwarzania nanokompozytów i wyrobów z nich otrzymywanych (Koo, 2006; Sergeiev, 2002). Poznanie wpływu technologicznych czynników na mechaniczne właściwości polimerowych nanokompozytów zasługuje na szczególną uwagę. W niniejszej pracy przeprowadzono analizę zmiany strukturalnych i wytrzymałościowych właściwości materiału kompozytowego, którym jest poliamid z napełniaczem nanodispersyjnym, zachodzących pod wpływem cyklicznego oddziaływania temperatury zbliżonej do granicznej wartości wynikającej z zastosowań badanego materiału.

1.1. Materiały i metody badań

Badano właściwości polimerowych kompozycji na bazie poliamidu PA-6 (TU RB 500048054.037 – 2002 – dopuszczony do styku z żywnością, producent – OAO (Chimwołokno, Grodno, Białoruś) i węglowego nanonapełniacza (UNN), wyprodukowanym przez GNU Instytut Wymiany Masy i Ciepła im. A. W. Łykowa NAN Białorusi. UNN jest mieszaniną fulerenów C₆₀ (11-17%), nanorurek o jednej i wielu ściankach (odpowiednio 5% i 31-40%), grafitu (do 8%), pozostałość – nanowłókna o średnicy 5-20nm. Wprowadzenie UNN, w stosunku do masy polimerowej matrycy w ilości 0,05, 0,1% i 0,5%, odbywało się poprzez pudrowanie granulek PA-6 i wytlaczanie na dwuślimakowej wytłaczarce ZSK-40 niemieckiej firmy Zimmer.

Próbki w postaci wiosełek (typ 2 GOST 11262) do badań na rozciąganie, otrzymywano na automacie termoplastycznym DE 3330F1 (Termoplastautomat, Ukraina) o objętości wtysku 16cm³ i temperaturze w roboczej strefie 220-240°C. Część tak otrzymanych próbek była poddana cyklicznej obróbce termicznej. Próbki najpierw chłodzono w ciekłym azocie po czym nagrzewano w komorze termicznej do 100°C. Ten cykl obróbki termicznej powtarzano 5 razy. Drugą część próbek (próbki kontrolne) nie poddawano obróbce cieplnej.

Badania rentgenostrukturalne wykonano na dyfraktometrze DRON-2 (ŁOMO, Rosja), długość fali promieniowania rentgenowskiego CuK α $\lambda=1,542$. Dyfraktometri zapisywano w przedziale kątów $2\theta=7-40^\circ$. Analiza wyników prowadzono według metod ogólnie przyjętych, tj. stopień krystaliczności ω_c oceniano wg uproszczonego modelu dwufazowego amorficzno-krystalicznego materiału, odległość międzyplaszczczyzną d znajdowano z równania Volfa-Bragga, a wymiary krystalitów – wg formuły Sherrera (Martynov i Wylegzhanina, 1972).

Wytrzymałość na rozciąganie próbek określano na maszynie wytrzymałościowej P-50 (OAO, Toćpribor, Rosja) przy prędkości odkształceń 25mm/min. Mikrotwardość wg Vickersa (HV) mierzono na przyrządzie PMT-3M (ŁOMO, Rosja) i obciążeniu 40 i 80g (czas trwania obciążenia 15s).

Do badania mikrostruktury przygotowywano przełomy próbek, przy czym bezpośrednio przed napełnieniem, materiał chłodzono w ciekłym azocie w przeciągu 2-5min. Mikrostrukturę powierzchni przełomów próbek analizowano przy pomocy rastrowego mikroskopu elektronowego (PÉM) VEGA II LSH (Tescan, Chechy), Próbki przed badaniem były pokryte warstwą złota o grubości ~ 20nm, metodą jonowego napylenia (przyrząd JFC-1100, Japonia). Do oceny względnej płaszczczyzny powierzchni (OPP) przełomów posłużono się metodą, opartą na analizie intensywności emisji wtórnych elektronów (EWE) badanych powierzchni (Grigoriev i inni, 1988; Sviridenok i inni, 1989). Wartość OPP obliczano z zależności

$$U = \bar{I}I_a \quad (1)$$

Pomiary wykonywano na badanej powierzchni przy pomocy wiązki elektronów (o średnicach wiązki w zakresie 1–22µm) rozwiniętej w rastr. To pozwoliło ocenić udział w OPP powierzchni o różnych wymiarach. Badania prowadzono na mikroskopie PEM, co pozwoliło prowadzić pomiary w wybranym obszarze próbki. W pracy, wielkości liczbowe podane w tablicach i punkty przedstawione na wykresach są wartościami średnioarytmetycznymi z 3–10 danych eksperymentalnych.

2. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

2.1. Analiza rentgenostrukturalna

Próbki poddane badaniom zawierały odpowiednio 0.05%, 0.1–2%, 0.5–3%; nanonapełniacza węglowego. Próbki kontrolne (bez obróbki termicznej) oznaczono literą *k* i próbki poddane cyklicznej obróbce termicznej literą „*t*”. W ramach analizy rentgenostrukturalnej porównywano kątowne położenia refleksów i odległości międzypłaszczyznowe. próbek kontrolnych *k* i poddanych cyklicznej obróbce cieplnej *t*. Wyniki badań są podane w tabeli 1. Ich analiza pozwala stwierdzić, że zarówno dodany nanonapełniacz jak i obróbka cieplna nie wpływa na kątowne położenie refleksów a więc i odległości międzypłaszczyznowe – są więc one niezmiennie, niezależne od stopnia napełnienia. Refleksów napełniacza węglowego nie udało się zidentyfikować z uwagi na jego małe stężenie.

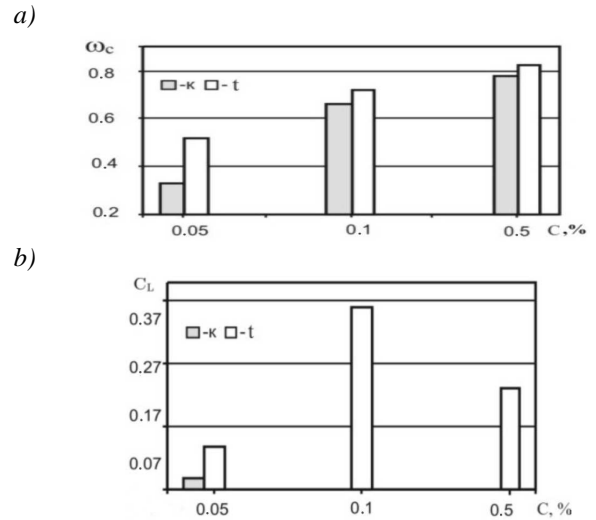
Tab. 1. Parametry strukturalne materiałów kompozytowych

№	Para- metr	Numer refleksu na rentgenogramie						ω_c
		1	2	3	14	5	6	
		2θ	$26^\circ 20'$	$24^\circ 35'$	$22^\circ 40'$	$21^\circ 20'$	$20^\circ 30'$	
$d, \text{Å}$	2.61	3.62	3.93	4.17	4.33	7.14		
1 k	$L, \text{Å}$	-	163	40.53	40.45	-	120	0.33
1t	$L, \text{Å}$	-	163	40.53	40.45	-	120	0.52
2k	$L, \text{Å}$	-	-	40.53	50.69	60.61	-	0.66
2t	$L, \text{Å}$	244.93	122.09	44.22	44.13	60.22	160	0.72
3k	$L, \text{Å}$	-	-	32.42	53.93	60.61	-	0.78
3t	$L, \text{Å}$	-	97.67	34.74	60.67	60.61	160	0.80

Na wszystkich rentgenogramach próbek kontrolnych widnieją typowe dla poliamidu blokowego refleksy 3 i 4 (tab. 1), świadczące o obecności krystalitów o rozmiarach od 30 do 50Å. Refleksy 2 i 6, właściwe krystalitom o charakterystycznych rozmiarach 120-160Å, ujawniają się tylko dla kompozycji z minimalnym napełnieniem. Ich brak dla materiałów z wyższą zawartością nanonapełniacza węglowego, a także obserwowany wzrost ich stopnia krystaliczności w miarę zwiększenia napełnienia (Rys. 1) pozwala wnioskować, że wprowadzenie nanonapełniacza ogranicza ruchliwość molekularną matrycy polimerowej a jej brak przeszkadza zwiększaniu struktur ponadcząsteczkowych.

Zastosowana cykliczna obróbka cieplna materiałów spowodowała wzrost stopnia krystaliczności (Rys. 1b). Fakt ten można wytłumaczyć wzrostem krystalitów oraz

dotadkową krystalizacją materiałów w procesie nagrzewania i schładzania. Na rentgenogramach daje się zauważyć także przesunięcie amorficznego halo do strefy większych kątów Bragga. Periodyczne nagrzewanie i schładzanie doprowadza również do rozrzutu rozmiarów form krystalicznych, co świadczy o dążeniu materiałów do ustanowienia struktur bardziej zrównoważonych.



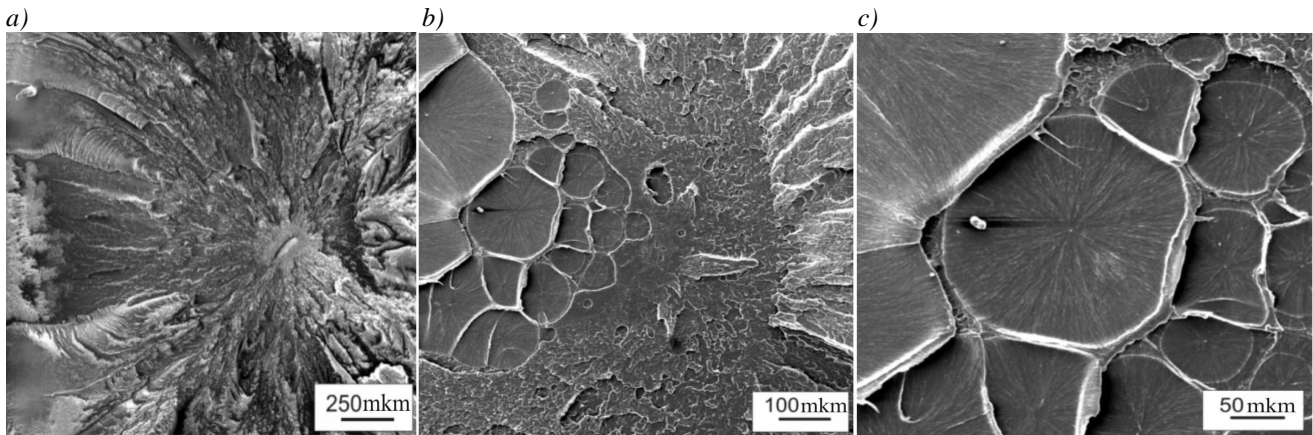
Rys. 1. Wpływ zawartości napełniacza i cyklicznej obróbki cieplnej na: a) stopień krystaliczności ω_c , b) udział C_L dużych krystalitów w kompozycji

Rolę napełniacza podczas obróbki cieplnej można ocenić na podstawie analizy powstałej struktury z odległością międzypłaszczyznową 7.14Å w materiałach z napełnieniem 0.5% i 0.1% nanonapełniacza węglowego. Utworzenie się tej struktury jest prawdopodobnie związane z procesami relaksacji wewnętrznych naprężeń materiałów, przy których następuje przesunięcie makrocząsteczek i tworzenie struktur o średnich odległościach międzypłaszczyznowych 3.6Å i 7.14Å.

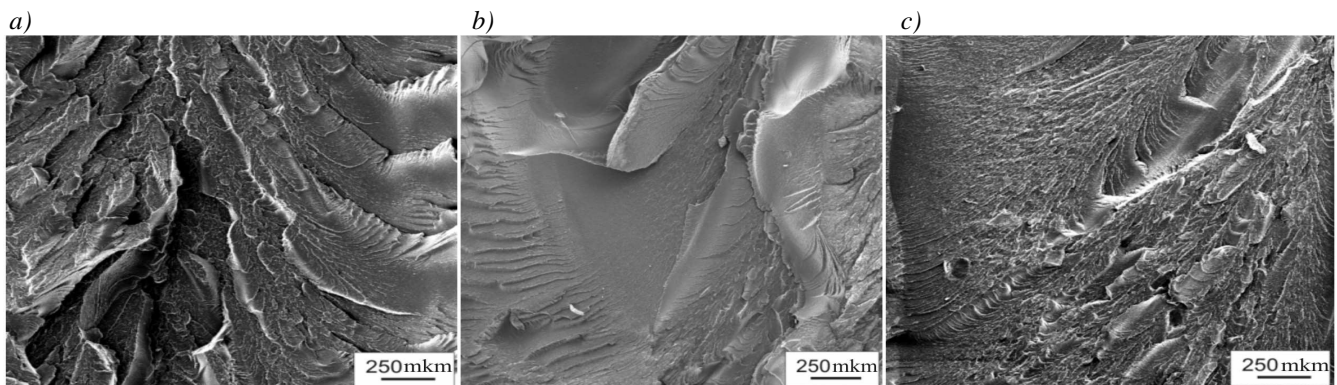
2.2. Morfologia powierzchni zniszczenia

Przełomy zniszczonych próbek pokazano na Rys. 2 i 3. Badanie struktur przełomów próbek wykazuje, że dominującą rolę przy zniszczeniu badanych materiałów odgrywa mechanizm rozwoju szczelin po granicach krystalitów (Glezer, 2005). Charakter przełomu zależy od zawartości napełniacza i obróbki cieplnej (Rys. 2). Na szczególną uwagę zasługują dobrze rozwinięte sferolity, powstałe po obróbce cieplnej kompozytu z najmniejszą zawartością nanonapełniacza (Rys. 2b i c), złożonych z powstałych, radialnie rozmieszczonych fibryli krystalitów.

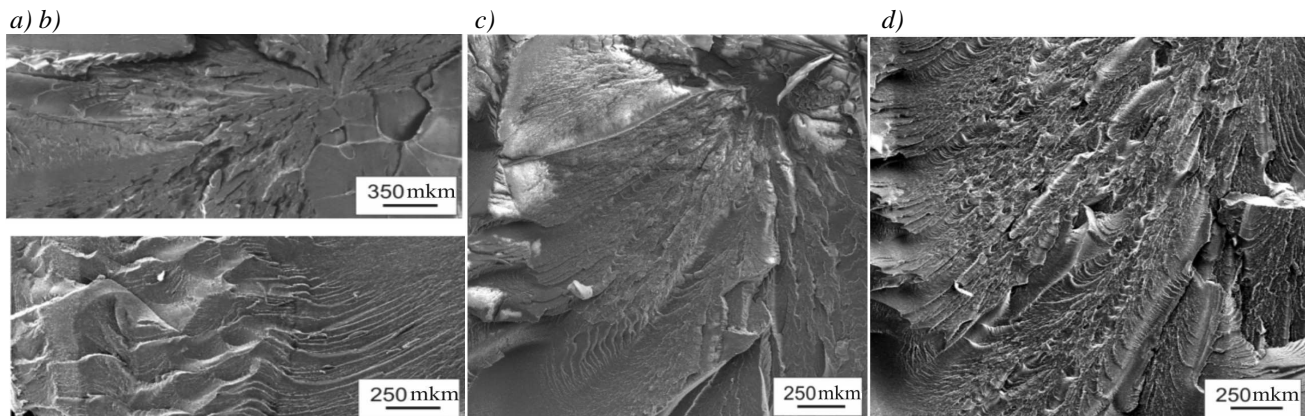
Niektóre polimery, takie jak: polietylenotereftalan, poliwęglan i inne, wykazują zdolność do krystalizacji i w temperaturach zbliżonych do temperatury zeszklenia powstają sferolity [12]. Można więc wnioskować, że właśnie cykliczna zmiany temperatury warunkuje wzrost sferolitów. Im mniejsza jest koncentracja cząstek napełniacza, które pełnią rolę zarodku krystalizacji, tym większe są rozmiary tworzących się sferolitów – ich wzrost w mniejszym stopniu jest ograniczany procesami rekrytalizacji. Potwierdzają to dane przedstawione na Rys. 3.



Rys. 2. Struktury przełomów próbek kompozytu z 0.05% nanonapełniacza węglowego: *a*) – próbka kontrolna, *b* i *c*) – po cyklicznej obróbce cieplnej



Rys. 3. Struktury przełomów na brzegach próbek t po cyklicznej obróbce termicznej; zawartość nanonapełniacza węglowego: *a* – 0.05%; *b* – 0.1%; *c* – 0.5%



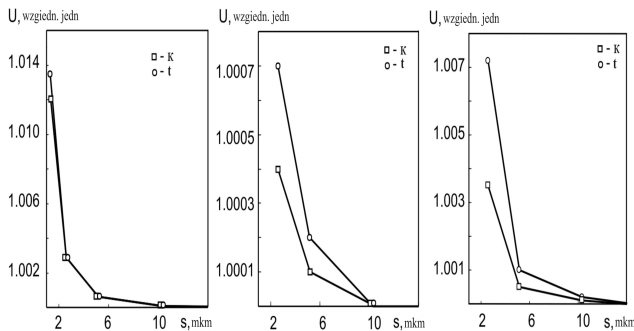
Rys. 4. Porównanie struktur przełomów próbek kontrolnych; napełnienie 0.1% (*a*, *b*) i po obróbce termicznej; 0.5% nanonapełniacza węglowego (*c*, *d*)

Zwiększenie zawartości nanonapełniacza w kompozycie powoduje, że podczas obróbki cieplnej rekrytalizacja odbywa się praktycznie bez wzrostu krystalitów a struktura próbek staje się bardziej jednorodna. W takich materiałach zachowują się struktury dendrytowe, powstałe przy odlewaniu z ukierunkowanym wzrostem, tj. od brzegu do centrum (Rys. 3*a*, *b*). Obecność struktur fibrylarnych w strefach przypowierzchniowych można tłumaczyć efektem orientacji, wywołanym w procesie wypełniania form tłocznych i lepszym odprowadzeniem ciepła z zewnętrznych warstw materiału.

Tak więc nanonapełniacz wywiera wpływ na strukturę badanych materiałów w szerokim zakresie obszaru od kilkudziesięciu nanometrów do struktur sferulitowych o rozmiarze do 200 μm.

Przełomy próbek z napełnieniem 0.05% i 0.1% po obróbce termicznej wyróżniają się, w porównaniu z kontrolnymi, obecnością charakterystycznych cech przełomu ciągłego (Rys. 4). Ilościowo to potwierdzają wyniki pomiarów względnej powierzchni obszaru. Jak wynika z danych, przedstawionych na Rys. 5, w próbkach kontrolnych, wraz z wzrostem stężenia nanonapełniacza węglowego zmniejsza się wielkość względnej powierzchni obszaru przełomu.

Odbywa się to kosztem zmniejszenia małych nierówności (1-10 μ m). Rozmiary elementów powierzchni zniszczenia ulegają zmniejszeniu, co według klasyfikacji (Dzejł, 1968) świadczy o przejściu do ciągłego charakteru zniszczenia.

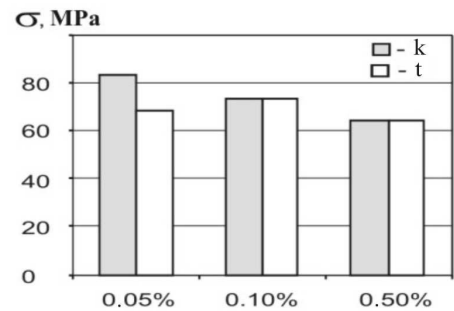


Rys. 5. Zależność względnej powierzchni U obszarów zniszczenia próbek kontrolnych, od wielkości kroku nierówności S : a – zawartość nanonapełniacza węglowego 0.05%; b – 0.1%; c – 0.5%, próbki: k – kontrolne bez obróbki termicznej, t – po cyklicznej obróbce termicznej

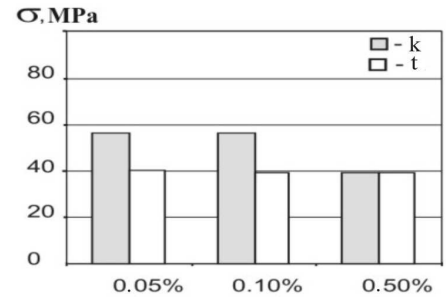
Warto zaznaczyć, że cykliczna obróbka termiczna praktycznie nie wpływa na wielkość względnej powierzchni obszaru przełomu próbek zawierających do 0.05% nanonapełniacza węglowego. Przy większej jego zawartości obróbka cieplna prowadzi do zwiększenia względnej powierzchni obszaru kosztem wzrostu ilości nierówności w odstępach od 2 do 10 μ m. To potwierdza wnioski o wpływie nanonapełniacza na strukturę kompozytu, powstałej w wyniku cyklicznej obróbki termicznej. Zwiększa zmniejszenie rozmiarów elementów struktur powoduje powiększenie powierzchni przełomu. Prawdopodobnie więc cykliczna obróbka termiczna prowadzi do obniżenia współdziałania międzyfazowego, przesuwając morfologię zniszczenia kompozytu do przełomu ciągłego, co pociąga za sobą bardziej wysoki wkład nierówności małych rozmiarów do rozwinięcia względnej powierzchni.

2.3. Właściwości mechaniczne

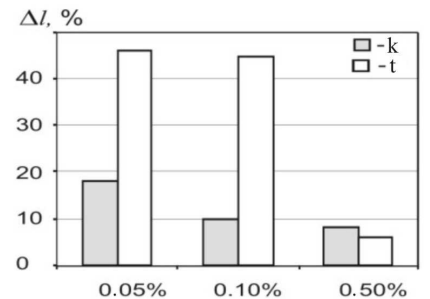
Przeprowadzone badania wykazały, że wzorce kontrolne materiału ze stopniem napełnienia 0.05% ulegają zniszczeniu ciągliwie, tworząc charakterystyczną szyjkę. Kompozycje z napełnieniem 0.1% i 0.5% pękały w sposób kruchy. Jest to właściwa cecha tworzyw sztucznych napełnionych cząstkami drobnodispersyjnymi. W badanym materiale z zawartością napełnienia 0.1% po obróbce cieplnej charakter zniszczenia stał się ciągliwy. Materiał z napełnieniem 0.5% nanonapełniacza węglowego, mimo obróbki cieplnej pękał w sposób kruchy. Charakter zmiany wytrzymałości na rozciąganie materiałów w zależności od napełnienia i obróbki cieplnej kompozytu, jest pokazany na rysunku 6 a, b . Względne wydłużenie próbek k przy zniszczeniu podczas próby rozciągania z minimalnym napełnieniem, po obróbce cieplnej wzrastało 3.4 razy i 4.5-krotnie ze stopniem napełnienia 0.1%. Charakter wpływu obróbki cieplnej na wydłużenie względne materiałów jest pokazany na rysunku 6 c .



$b)$



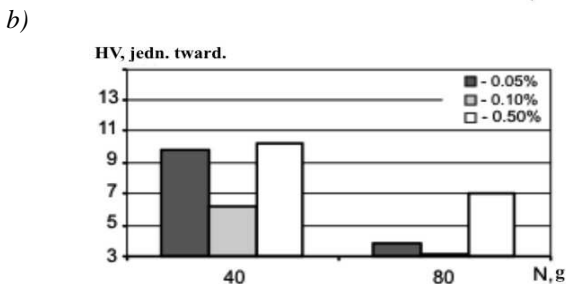
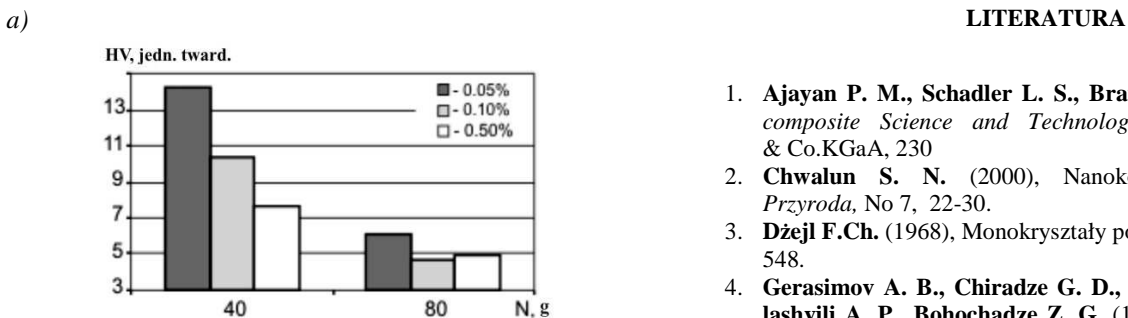
$c)$



Rys. 6. Zmiana wytrzymałości na rozciąganie (a, b) i wydłużenia względnego (c) próbek: k – bez obróbki termicznej i t – po obróbce termicznej, w zależności od zawartości nanonapełniacza węglowego

2.4. Pomiary mikrotwardości

Na wszystkich przełomach próbek nie stwierdzono śladów kruchego zniszczenia. Otrzymane wyniki są dowodem tego, że w badanym materiale bez obróbki termicznej (próbki k) mikrotwardość zmniejsza się wraz z zawartością nanonapełniacza (Rys. 7). We wszystkich próbkach k obserwowano zmniejszenie mikrotwardości w miarę oddalania się od brzegu próbki. Może to wiązać się z różnymi warunkami krystalizacji przy wytwarzaniu tych próbek, tj. szybkie schładzanie zewnętrznych warstw wywołuje w strukturze materiału naprężenia wewnętrzne. Mogą one powodować wzrost mikrotwardości. Niejednorodność twardości na grubości u wszystkich zbadanych próbkach zmniejsza się po obróbce cieplnej, co może być spowodowane relaksacją naprężeń wewnętrznych powstałych podczas wytwarzania próbek.



Rys. 7. Mikrotwardość kompozytu: a – próbki k bez obróbki termicznej, b – próbki t po obróbce termicznej

3. WNIOSKI

Wyniki badań wpływu cyklicznej obróbki cieplnej (w zakresie granicznych temperatur wynikających z zastosowań badanego materiału i zawartości nanonapełniacza węglowego w kompozycie na bazie poliamidu PA-6 na strukturę i właściwości mechaniczne, pozwoliły wysnuć następujące wnioski:

- nanonapełniacz, w ilości nie mniej niż 0.1% wagowo, wywołuje zmianę właściwości mechanicznych i strukturę badanego nanokompozytu w stanie wyjściowym oraz zmianę tych właściwości po cyklicznej obróbce cieplnej;
- cykliczna obróbka cieplna zmniejsza międzyfazowe oddziaływanie składników badanych nanokompozytów, z tym może wiązać się wzrost rozrzutu wielkości struktur ponadcząsteczkowych;
- wzrost zawartości nanonapełniacza i cykliczna obróbka cieplna wywołują zmianę mechanizmu zniszczenia, przechodzącego od przelomu kruchego do ciągliwego; potwierdza to wpływ obszarów nierówności o małych rozmiarach, na względną powierzchnię przelomu;
- cyklicznej obróbce cieplnej towarzyszy relaksacja nierównoważonej struktury co wyraża się w obniżeniu niejednorodności mikrotwardości na grubości próbek i wzroście ich wydłużenia względnego do zerwania podczas próby rozciągania.

Wpływ nanonapełniacza na właściwości badanych materiałów jest związany z jego oddziaływaniem na procesy krystalizacji matrycy polimerowej i wzrostem struktur ponadcząsteczkowych, w stanie wyjściowym i podczas cyklicznej obróbki cieplnej.

LITERATURA

1. Ajayan P. M., Schadler L. S., Braun P. V. (2003), *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH GmbH & Co.KGaA, 230
2. Chwalun S. N. (2000), Nanokompozyty polimerowe, *Przyroda*, No 7, 22-30.
3. Dźeśl F.Ch. (1968), Monokryształy polimerowe. - L.: *Chemia*, 548.
4. Gerasimov A. B., Chiradze G. D., Kutivadze N. G., Bibilashvili A. P., Bohochadze Z. G. (1999), O rozmieszczeniu wielkości mikrotwardości według głębokości wzorca, *Fizyka ciała stałego*, T. 41, wyd. 7, 1225-1228.
5. Glezer, A. M. (2005) Strukturalne mechanizmy przelomu nanokrystalicznych materiałów, *Fizyka Ciała Stałego*, T. 47, wyd. 5, s. 793-800.
6. Grigoriev A. J., Myszkina N. K., Semeniuk N. F., Hołodiłov O. W. (1988), Ocena właściwej powierzchni obszaru metodą emisji wtórno-elektronowej, *Tarcie i zużycie*, T. 9, No 5, 793-798.
7. Haggenueller, F. Du, J. E. Fischer, K. I. (2006), Winey, Interfacial in situ polymerization of single wall carbon nanotube/nylon 6,6 nanocomposites, *Polymer*, No 47, 2381-2388.
8. Koo J. H. (2006), *Polymer Nanocomposites. Processing, Characterization and Applications*, McGraw-Hill.
9. Martynov M. A., Wylegzhanina K. A. (1972), Rentgenografia polimerów. - M., *Chemia*, 96.
10. Sergeiev G.B. (2002), Efekty wymiarowe w nanochemii, *Rosyjskie czasopismo chemiczne*. T. 46. No 5, 22-29.
11. Sviridenok A. I., Grigoriev A. J., Mieszkow W. W., Sirotina T. K. (1989), Wzajemny związek współdziałania międzyfazowego z charakterystykami powierzchni zniszczenia termoplastów włóknisto-zbrojonych. *Mechanika materiałów kompozytowych*, No 3, 444-447.
12. Sviridenok A., Ihnatouski M., Kovalevskaia T., Zhdanok S. (2007), Carbon nanotube-filled polyamid: physical and mechanical properties, *Proceeds of conference Viennano'07*, Vienna, 73-78.

Oznaczenia: C – zawartość nanonapełniacza; C_L – udział dużych krystalitów w nanokompozycji; d – odległość międzyfazowa; \bar{I} , I_0 – średnie i minimalne wartości intensywności EWE odpowiednio względem powierzchni wzorca; L – rozmiar krystalitu; U – względna powierzchnia obszaru chropowatego, θ – kąt Bragg; ω_c – krystaliczność

THERMOCYCLING INFLUENCE ON THE MECHANISM OF POLYAMIDE NANOCOMPOSITES DESTRUCTION

Abstract: It is exhibited, that directed thermocycling from cryogenic temperature up to heats allows to change noticeably structure and the mechanism of destruction of polyamide composites, filled with carbon nanoparticles and nanotubes.

Praca została wykonana w ramach Państwowego Programu Orientowanych Badań Podstawowych „Wysokoenergetyczne technologie jądrowe i radiacyjne”, zadanie 3.05.