

KRYSTYNA KELAR

Politechnika Poznańska
Instytut Technologii Materiałów
Zakład Tworzyw Sztucznych
ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań
e-mail: Krystyna.Kelar@put.poznan.pl

Modyfikowany fulerenami poliamid 6 wytwarzany metodą anionowej polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu

Streszczenie — ϵ -Kaprolaktam zawierający zdyspergowane w nim fulereny (w ilości 0,05; 0,1 lub 0,3 % mas.) poddawano polimeryzacji anionowej, po czym uzyskane produkty granulowano. Oparte na pomiarach temperatury badanie kinetyki polimeryzacji oraz krystalizacji utworzonego polimeru wykazało, że fulereny (w badanym zakresie stężeń) nie inhibują polimeryzacji monomeru, natomiast nieznacznie spowalniają proces krystalizacji poliamidu 6 oraz zmniejszają stopień krystaliczności (wyniki DSC). Strukturę fazy krystalicznej scharakteryzowano metodą WAXS. Badania TGA świadczą o tym, że fulereny odgrywają też rolę stabilizatora termicznego PA 6. Zgodnie z wynikami DMTA, w całym badanym zakresie temperatury (od -90 °C do $+240$ °C) wartości modułu zachowawczego (E') PA 6 modyfikowanego fulerenami są większe niż E' niemodyfikowanego PA 6. Naprężenie zrywające PA 6 oraz jego moduł sprężystości przy rozciąganiu polepszają się pod wpływem modyfikacji, natomiast wydłużenie przy zerwaniu i udarność nieco maleją. Sumaryczne wyniki oceny omawianych produktów prowadzą do wniosku, że optymalna zawartość fulerenów w PA 6 wynosi 0,1 % mas.

Słowa kluczowe: anionowa polimeryzacja ϵ -kaprolaktamu, fulereny, modyfikacja, struktura, właściwości cieplne, właściwości mechaniczne.

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

Summary — ϵ -Caprolactam containing dispersed fullerenes (in amounts of 0.05, 0.1 or 0.3 wt. %) was subjected to anionic polymerization and then the products obtained were granulated. Investigation of the polymerization kinetics, based on temperature measurements, as well as the investigation of crystallization of polymer obtained (Fig. 1 and 2) showed that fullerenes (in the studied concentration range) did not inhibit the polymerization process. However, they slightly slowed down the crystallization of polyamide 6 and decreased the crystallization degree (DSC results, Fig. 2). The structure of crystalline phase was characterized using WAXS method (Fig. 3 and 4). TGA investigations showed also that fullerene acted as thermal stabilizer of PA 6 (Fig. 5 and 6, Table 2). According to the results of DMTA measurements (Fig. 7 and 8) in the whole range of temperature studied (from -90 to $+240$ °C) the values of storage modulus (E') of PA 6 modified with fullerenes were higher than those of unmodified PA 6. Modification of PA 6 increases the stress at break and Young's modulus while elongation at break and impact strength decrease a bit (Table 3). The results of the product's estimation show that optimal content of fullerenes is 0.1 wt. %.

Key words: anionic polymerization of ϵ -caprolactam, fullerenes, modification, structure, thermal and mechanical properties.

Konstruktorzy części maszyn z tworzyw sztucznych stawiają coraz wyższe wymagania tym materiałom. Powinny one charakteryzować się nie tylko dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi oraz zwiększoną odpornością na podwyższoną temperaturę i czynniki agresywne, ale również małym ciężarem właściwym. Wyniki bardzo wielu prac badawczych prowadzonych w różnych ośrodkach naukowych w kraju i zagranicą wskazują na to, że sprostać tym wymaganiom mogą polimery zawierające nanocząstki.

Znanymi do niedawna postaciami występowania węgla były dwie odmiany krystalograficzne — diament oraz grafit — a także alotropowa odmiana bezpostaciowa — sadza. W 1985 r. Kroto, Smalley i Curl odkryli nową odmianę alotropową węgla — fuleren. Struktura krystaliczna fulerenów jest całkowicie różna od struktury diamentu, bądź grafitu, tworzą ją mianowicie cząstki węgla o liczbie atomów począwszy od sześćdziesięciu (zwykle C_{60} lub C_{70}) i o perfekcyjnej strukturze przestrzennej (wszystkie cząstki identycznej średnicy

0,7 nm), która z wyglądu przypomina piłkę futbolową [1–10]. Chociaż fulereny zostały odkryte stosunkowo niedawno, to dzięki swym specyficznym właściwościom fizycznym, elektrycznym, optycznym i chemicznym mogą znaleźć szerokie zastosowanie w nanotechnologii wytwarzania nowych materiałów. Jednak ze względu na wysoką cenę, wykorzystanie fulerenów do modyfikacji właściwości polimerów jest dotychczas niewielkie [5, 7].

Wśród ogromnej grupy tworzyw sztucznych ważny materiał konstrukcyjny stanowi poliamid 6 (PA 6). Obecnie na świecie produkuje się już na skalę przemysłową nanokompozyty z matrycą poliamidową i warstwowymi krzemianami, głównie z montmorylonitem (MMT). Wytwarza się je metodą mieszania uplastycznionego PA 6 z modyfikowanym kationami organicznymi MMT [11–18] oraz metodą *in situ* polimeryzacji hydrolytycznej ϵ -kapolaktamu (KL) [19–21].

Anionowa polimeryzacja KL zachodzi w znacznie niższej temperaturze (160–180 °C) oraz w krótszym czasie niż polimeryzacja hydrolytyczna; proces przebiega w ciągu zaledwie kilku minut [22–30], podczas gdy klasyczna polimeryzacja hydrolytyczna KL, w zależności od warunków reakcji, trwa 12–24 h. Dodatkową zaletą anionowej polimeryzacji KL jest ewentualność wykonywania elementów konstrukcyjnych bezpośrednio z monomeru jak również możliwość wykorzystania technologii wtryskiwania, po uprzednim zgranulowaniu odlewów oraz usunięciu nieprzereagowanego monomeru i oligomerów, co wykazano w badaniach własnych i współautorów [31, 32].

Bardzo małe wymiary cząstek nanomodifikatorów bądź nanonapełniaczy i bardzo duża ich powierzchnia właściwa powodują, że pomiędzy nanocząstkami występują silne oddziaływania Van der Waalsa. Siły te zwiększają tendencję do aglomeracji i utrudniają dyspergowanie takich cząstek w monomerze lub polimerze [11, 14, 33, 34]. Wytwarzanie dowolną metodą nanokompozycji z matrycą polimerową wymaga stosowania na tyle dużych sił ścinających, aby zapobiegały one tworzeniu się aglomeratów [14, 35].

Na podstawie dotychczasowych badań własnych dotyczących wprowadzania do PA 6 sadzy fulerenowej zawierającej 9–11 % mas. fulerenu C₆₀ [32] lub dodawania MMT modyfikowanego oktadecyloaminą [30], anionowa polimeryzacja KL wydaje się być korzystną metodą wytwarzania *in situ* nanokompozytów z matrycą poliamidową. Mała lepkość środowiska reakcyjnego (stopiony monomer) ułatwia dyspergowanie nanonapełniacza, a dobór odpowiedniego układu katalizującego może zapewnić krótki czas polimeryzacji, co ogranicza procesy sedymentacji takiego napełniacza. Wprowadzając sadzę fulerenową do KL otrzymaliśmy PA 6 o poprawionych parametrach wytrzymałościowych i mniejszej chłonności wody, a tym samym poprawionej stabilności wymiarowej wykonanych z niego elementów części maszyn [32]. Te pozytywne rezultaty skłoniły autorkę do

kontynuowania badań nad nanokompozytami z matrycą poliamidową.

Celem pracy stanowiącej przedmiot niniejszego artykułu była analiza możliwości wytwarzania materiałów z matrycą poliamidową i nanocząstkami z grupy napełniaczy węglowych, do których należą fulereny. Ilości dodawanych fulerenów nie przekraczały przy tym 0,3 % mas. co powodowało, że odgrywały one tu raczej rolę nanomodifikatora, a nie nanonapełniacza. Wiadomo, że dyspergowaniu związków nieorganicznych w środowisku o bardzo małej lepkości, jakim jest stopiony KL, towarzyszy sedymentacja i aglomeracja wprowadzanych cząstek w bardzo krótkim czasie. Procesy te zależą od wymiarów cząstek, ich powierzchni właściwej oraz ich czystości [27].

W opisywanych tu badaniach do wytwarzania PA 6 modyfikowanego nanocząstkami fulerenów zastosowano metodę dwuetapową. Na pierwszym etapie prowadzono anionową polimeryzację KL w obecności fulerenów, a na drugim spolimeryzowane i zgranulowane odlewy z pierwszego etapu przetwarzano metodą wtryskiwania na kształtki do badań struktury oraz do oceny właściwości cieplnych i mechanicznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

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

— Dikaprolaktamian bis(2-metoksyetoksy)glinowo-sodowy o nazwie handlowej „Dilaktamat”, produkcji Chemopetrol Spolana Neratovice, Czechy (inicjator polimeryzacji).

— 2,4-Diizocyjanian toluilenu („Izocyn T-100”), produkcji Zakładów Chemicznych Zachem w Bydgoszczy (aktywator polimeryzacji).

— Fulereny (mieszanka C₆₀ i C₇₀ o niepodanym przez producenta udziale procentowym), wytworzone w Instytucie Przepływu Ciepła i Masy Białoruskiej Akademii Nauk w Mińsku.

Wszystkie surowce (w tym również fulereny) stosowano jako produkty handlowe, bez oczyszczania.

Synteza modyfikowanego fulerenami PA 6 i metodyka badania kinetyki tej reakcji

Polimeryzację KL prowadzono w formach szklanych (długość 160 mm, średnica 12 mm, grubość ścianek 0,5 mm) umieszczonych w termostacie z olejem silikonowym zapewniającym utrzymanie stałej temperatury procesu (170 ± 2 °C). Stężenie układu katalizującego było stałe i wynosiło 0,3 % mol. inicjatora oraz 0,15 % mol. aktywatora.

Polimeryzację prowadzono w następujący sposób: do metalowego cylindra homogenizatora wsypywano ok-

reśloną ilość KL, dozowano inicjator i cylinder ogrzewano w łaźni olejowej do temperatury 100 ± 5 °C. Po stopieniu się monomeru wprowadzano fulereny w ilości 0,05; 0,1 lub 0,3 % mas. Utrzymując temperaturę ok. 100 °C, mieszaninę reakcyjną homogenizowano w ciągu 15 min z szybkością 14 000 obr./min. Następnie ogrzewano ją do temp. 135 ± 5 °C i wprowadzano aktywator, po czym całość powtórnie homogenizowano w ciągu 20 s i szybko przelewano do form szklanych umieszczonych w termostacie. W analogicznych warunkach stężenia układu katalitycznego oraz temperatury wykonywano odlewy anionowego PA 6 niezawierającego fulerenów.

Badanie przebiegu polimeryzacji KL i krystalizacji polimeru polegało na pomiarze temperatury części środkowej odlewu w jednej z form i oleju silikonowego w termostacie [22, 30]. Do pomiaru temperatury służyły termopary żelazo-konstantan, pracujące w układzie różnicowym i podłączone do rejestratora „Line Recorder EZ 9”, produkcji czeskiej (dokładność pomiaru temperatury $\pm 0,5$ °C). Efekty egzotermiczne rejestrowano w układzie współrzędnych temperatura–czas. Chwilę, w której mieszanina reakcyjna osiąga temperaturę łaźni olejowej (170 ± 2 °C) przyjmowano za zerowy czas polimeryzacji. Rejestrowane w trakcie procesu krzywe termograficzne (por. rys. 1 w dalszym tekście) posłużyły do wyznaczenia podstawowych parametrów procesu (por. tabela 1 w dalszym tekście).

Po zakończeniu polimeryzacji i krystalizacji odlewy wyjmowano z form i chłodzono w powietrzu do temperatury pokojowej. Odlewy PA 6 modyfikowanego fulerenami były koloru czarnego, podczas gdy niemodyfikowany PA 6 miał barwę jasno kremową.

Przygotowanie próbek do badań

Odlewy cięto na plastry i rozdrabniano przy użyciu młynka (typ 25-16/51, produkcji firmy TIRA, Włochy). Metodą ekstrakcji we wrzącej wodzie z rozdrobnionych materiałów usuwano nieprzereagowany monomer i oligomery. Po dokładnym wysuszeniu próbek (w komorze termicznej w temp. 80 °C w ciągu 48 h) przy użyciu wtryskarki Engel (typu „ES 80/20HLS”, ze ślimakiem średnicy 22 mm i o stosunku $L/D = 18$) wykonywano znormalizowane kształtki do badań. Ponieważ wskaźniki szybkości płynięcia materiałów modyfikowanych i niemodyfikowanego PA 6 miały zbliżone wartości ($MFR_{230\text{ °C}; 2,16\text{ kg}} = 2,5\text{—}3,0\text{ g}/10\text{ min}$) wszystkie próbki wtryskiwano w jednakowych warunkach, mianowicie: temperatura dyszy 270 °C, ciśnienie wtrysku (hydrauliczne) 110 MPa, czas wtrysku 0,8 s, temperatura formy 65 °C.

Charakterystyka produktów

Ocena stopnia konwersji monomeru

Wysuszone i odważone z dokładnością do 0,01 g rozdrobnione tworzywo wsypywano do zlewki i zalewano wodą destylowaną. Zlewki umieszczano na grzejniku

elektrycznym i próbki ekstrahowano przez 10 minut we wrzącej wodzie. Następnie zlewano znad próbek wodę, przemywano je, zalewano świeżą wodą destylowaną i ponownie ekstrahowano. Czynność tę powtarzano trzykrotnie [36, 37]. Wyekstrahowane próbki suszono w komorze termicznej w temp. 100 °C w ciągu 48 h, do stałej masy. Stopień konwersji oceniano na podstawie zawartości nieprzereagowanego monomeru i oligomerów ($M_{konw.}$) obliczanej ze wzoru:

$$M_{konw.} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 (\% \text{ mas.}) \quad (1)$$

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

Charakterystyka strukturalna

Badania struktury próbek wykonywano metodą szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (WAXS) za pomocą aparatu „TUR M52” (produkcji niemieckiej), stosując lampę z katodą miedziową. Długość fali promieniowania wynosiła $\lambda = 1,5418$ Å (linia CuK_{α}), natężenie lampy 30 mA, napięcie między elektrodami 25 kV.

Właściwości termiczne

Zawartość fazy krystalicznej oraz temperaturę topnienia tej fazy oznaczano metodą różnicowej analizy termicznej przy użyciu mikrokalorymetru skaningowego (firmy Mettler-Toledo, typu „DSC 821”). W celu uzyskania powtarzalnej historii termicznej, próbki były poddawane cyklowi ogrzewanie—chłodzenie—ogrzewanie z szybkością 10 °C/min, w przedziale temp. 25—250 °C. Badania prowadzono w atmosferze azotu (50 ml/min). Temperaturę topnienia oraz stopień krystaliczności wyznaczano na podstawie krzywej DSC zarejestrowanej podczas drugiego grzania próbek. Stopień krystaliczności (X_c) obliczano ze wzoru:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_f^0} (\%) \quad (2)$$

gdzie: ΔH_m — entalpia topnienia badanej próbki (J/g), ΔH_f^0 — entalpia topnienia polimeru całkowicie krystalicznego (w przypadku PA 6 $\Delta H_f^0 = 190$ J/g) [13].

W badaniach termogravimetrycznych (TGA) posługiwano się analizatorem termicznym typu „STA 409C” firmy Netzsch (Niemcy). Próbki ogrzewano z szybkością 10 °C/min w przedziale temp. 25—600 °C, w atmosferze azotu (150 ml/min). Za temperaturę degradacji termicznej (T_d) przyjmowano temperaturę, w której ubytek masy próbki wynosił 5 % [38].

Badania metodą dynamicznej analizy termomechanicznej (DMTA) wykonano przy użyciu aparatu „DMTA MK II” firmy Polymer Laboratory Analyser (W. Brytania). Stosowano częstotliwość zginania próbki 1 Hz oraz szybkość ogrzewania 4 °C/min (w przedziale temperatury od -90 °C do 240 °C). Temperaturę przejść relaksacyjnych wyznaczano na podstawie krzywych zmian tangensa kąta stratności (tgδ) w funkcji temperatury. Anali-

zowano również zmiany modułu zachowawczego (E') w funkcji temperatury.

Do badań właściwości cieplnych stosowano próbki suszone w komorze termicznej w temp. 80 °C przez 48 h.

Właściwości mechaniczne

Próby statycznego rozciągania zgodnie z PN-EN ISO 527-2:1998 wykonywano przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej „Instron” model 4481, współpracującej z programem komputerowym „SERIE IX” rejestrującym wyniki pomiarów. Stosowano znormalizowane próbki w postaci wiosełek; badania prowadzono z prędkością rozciągania 50 mm/min, w temp. 20 ± 3 °C.

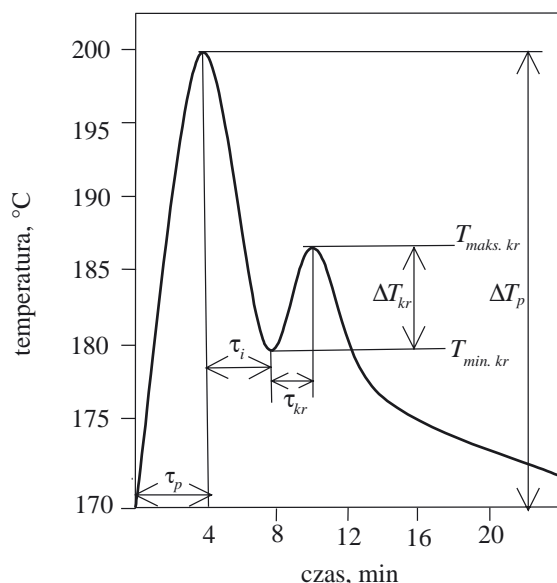
Udarność określano za pomocą młota Charpy typ „PW-5” firmy Instron, zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1:2002 (U). Używano przy tym próbek o wymiarach 80 × 10 × 4 mm, z karbem naciętym we frezarce laboratoryjnej.

W badaniach powyższych właściwości mechanicznych za wynik przyjmowano średnią arytmetyczną z dziesięciu oznaczeń.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Kinetyka polimeryzacji i krystalizacji

W tabeli 1 zestawiono parametry kinetyczne polimeryzacji i krystalizacji niemodyfikowanego i modyfikowanego PA 6. Dane te uzyskiwano na podstawie wspomnianych w części doświadczalnej krzywych termograficznych, których przykład ilustruje rys. 1. W przypadku, gdy proces anionowej polimeryzacji KL zachodzi w obecności typowych aktywatorów, takich jak *N*-acetylokapolaktam lub diizocyjaniany, nie obserwuje się okresu indukcyjnego polimeryzacji i reakcja rozpoczyna się z maksymalną szybkością [22, 27]. Dane zawarte w tabeli 1 wskazują, że obecność i zmiana stężenia fulerenów nie wywiera wpływu na czas polimeryzacji (τ_p), który w przypadku wszystkich próbek wynosi



Rys. 1. Zmiana temperatury podczas polimeryzacji ϵ -kapolaktamu i krystalizacji polimeru — krzywa termograficzna (symbole — por. przypis pod tabelą 1)

Fig. 1. Temperature changes during polymerization of ϵ -caprolactam and polymer crystallization — thermograph curve (for symbols — see footnote at Table 1)

4—4,5 min. Przyrost temperatury wynikający z egzotermicznego charakteru polimeryzacji (ΔT_p) jest również zbliżony i zawiera się w przedziale 30,5—31,5 °C. Podobną wartość przyrostu temperatury stwierdzono w pracach [22, 30, 39]. Ze względu na to, że w anionowej polimeryzacji KL przebiegającej z otwarciem pierścienia laktamowego występuje równowaga pierścien—makrocząsteczka, stopień przereagowania monomeru (100 % — $M_{konw.}$) nigdy nie osiąga wartości 100 % [40]. Zbliżony czas polimeryzacji τ_p oraz podobne wartości stopnia przereagowania monomeru świadczą o tym, że w badanym zakresie stężeń fulereny nie inhibują anionowej polimeryzacji KL.

T a b e l a 1. Wpływ obecności fulerenów na parametry kinetyczne polimeryzacji i krystalizacji, zawartość nieprzereagowanego monomeru, udział formy krystalograficznej γ w rdzeniu próbek (WAXS) oraz stopień krystaliczności (DSC) PA 6^{a)}

T a b l e 1. Effects of fullerenes' presence on the kinetic parameters of polymerization and crystallization, unreacted monomer content, part of γ crystallographic form in sample core (WAXS) and crystallinity degree (DSC) of PA 6^{a)}

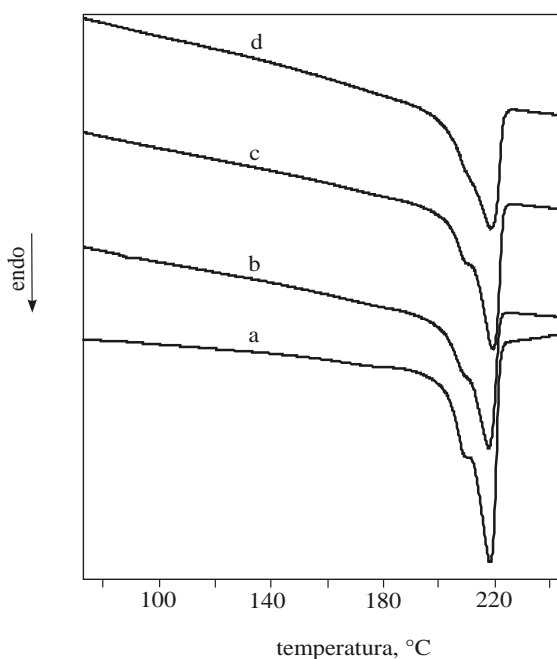
Zawartość fulerenów w PA 6, % mas.	τ_p , min	τ_i , min	τ_{kr} , min	ΔT_p , °C	$T_{min. kr}$, °C	$T_{maks. kr}$, °C	ΔT_{kr} , °C	$M_{konw.}$, %	Y_γ , %	X_c , %
0	4,5	4,0	3,5	31,5	176,0	182,5	6,5	4,5 ± 0,5	33,5	42,3
0,05	4,5	3,5	4,0	30,5	178,5	183,5	5,0	4,3 ± 0,5	49,2	39,1
0,1	4,0	3,5	4,0	31,5	178,0	183,5	5,5	3,6 ± 0,6	41,3	39,8
0,3	4,5	4,0	3,5	31,0	178,5	184,0	5,5	4,0 ± 0,3	43,5	39,3

τ_p — czas polimeryzacji, τ_i — czas indukcji krystalizacji, τ_{kr} — czas krystalizacji, ΔT_p — przyrost temperatury spowodowany efektem egzotermicznym polimeryzacji, $T_{min. kr}$ — minimalna temperatura krystalizacji, $T_{maks. kr}$ — maksymalna temperatura krystalizacji, ΔT_{kr} — przyrost temperatury spowodowany efektem egzotermicznym krystalizacji, $M_{konw.}$ — zawartość nieprzereagowanego monomeru, Y_γ — udział formy krystalograficznej γ w rdzeniu próbek, X_c — stopień krystaliczności.

^{a)} τ_p — polymerization time, τ_i — time of crystallization nucleation, τ_{kr} — crystallization time, ΔT_p — temperature-rise caused by exothermic effect of polymerization, $T_{min. kr}$ — minimum temperature of crystallization, $T_{maks. kr}$ — maximum temperature of crystallization, ΔT_{kr} — temperature-rise caused by exothermic effect of crystallization, $M_{konw.}$ — unreacted monomer content, Y_γ — part of γ crystallographic form in sample core, X_c — crystallinity degree.

Poliamid 6 zalicza się do grupy polimerów semikrystalicznych. W zależności od warunków, krystalizacja anionowego PA 6 może zachodzić jednocześnie z polimeryzacją monomeru bądź też polimer może krystalizować po zakończeniu polimeryzacji — decyduje o tym przede wszystkim temperatura procesu oraz rodzaj i stężenie aktywatora [24, 26]. Polimeryzacja i krystalizacja przebiegają rozdzielnie wówczas, gdy temperatura polimeryzacji przekracza 140 °C [24]. Z przypadkiem takim mamy właśnie do czynienia w opisywanych badaniach. Analiza parametrów kinetycznych krystalizacji PA 6 (tabela 1) wykazała, że stężenie modyfikatora nie wywiera istotnego wpływu także na kinetykę krystalizacji — wartości czasu nukleacji krystalizacji (τ_i) i czasu krystalizacji (τ_{kr}) są we wszystkich przypadkach zbliżone i niezależne od obecności fulerenów.

Z danych zawartych w tabeli 1 wynika, że temperatura, w której zaczyna się krystalizacja PA 6 w badanych materiałach ($T_{min. kr}$), jest tylko nieznacznie wyższa od $T_{min. kr}$ niemodyfikowanego PA 6. Przyrost temperatury wynikający z egzotermiczności krystalizacji (ΔT_{kr}) jest mniejszy w próbkach modyfikowanych niż w niemodyfikowanym PA 6 i przy tym, praktycznie biorąc, nie zależy od stężenia fulerenów. Wiadomo, że proces krystalizacji składa się z dwóch etapów: nukleacji oraz wzrostu krystalitów [41, 42]. Można przypuszczać, że fulereny działają jak heterogeniczne zarodki krystalizacji, zdolne do podwyższenia temperatury krystalizacji PA 6.



Rys. 2. Termogramy DSC z drugiego grzania próbek PA 6; zawartość fulerenów, % mas.: a — 0; b — 0,05; c — 0,1; d — 0,3

Fig. 2. DSC thermograms illustrating the second heating courses of PA 6 sample. Fullerene content, wt. %: a — 0, b — 0.05, c — 0.1, d — 0.3

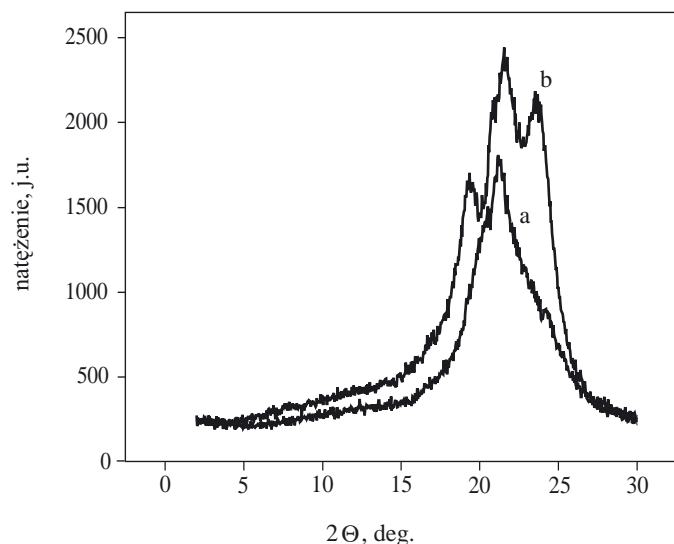
Metoda otrzymywania, historia termiczna i warunki przechowywania próbek semikrystalicznych polimerów wpływają na ich właściwości termiczne, które z kolei warunkują ruchliwość segmentów makrocząsteczek, jak również nukleację, wzrost i orientację krystalitów [42—45]. Termogramy DSC zarejestrowane podczas drugiego grzania próbek przedstawiono na rys. 2. Badania wykazały więc, że temperatura topnienia fazy krystalicznej wszystkich próbek jest zbliżona i wynosi 217,5—219 °C. Krzywe uzyskane w trakcie chłodzenia wszystkich próbek były prawie identyczne — pik krystalizacji występował w temp. 187—188 °C. Wyznaczony na podstawie badań DSC stopień krystaliczności zestawiono w tabeli 1. Wiadomo, że tradycyjne napelniacze węglowe, np. sadza, wprowadzane do polimerów ulegają wprawdzie zdyspergowaniu w fazie amorficznej, mogą jednak oddziaływać na fazę krystaliczną matrycy [46]. Podobnie powinny zachowywać się fulereny. Rzeczywiście badania wykazały, że poliamidy modyfikowane fulerenami mają niższy stopień krystaliczności od niemodyfikowanego PA 6. W zakresie badanych stężeń fulerenów nie stwierdzono przy tym istotnego wpływu modyfikatora na stopień krystaliczności. Można przypuszczać, że fulereny utrudniają dyfuzję segmentów makrocząsteczek do rosnących krystalitów, co prowadzi do wytworzenia mniejszej ilości fazy krystalicznej.

Struktura krystaliczna

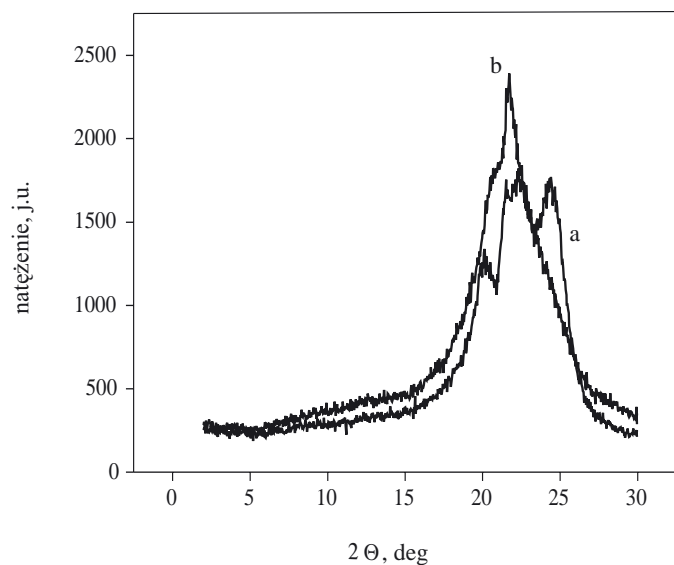
Wiele informacji o strukturze krystalicznej polimerów dostarczają badania rentgenowskie. Na szerokokątowym dyfraktogramie rentgenowskim (WAXS) można wydzielić składowe natężenia promieniowania ugiętego przez obszary krystaliczne i amorficzne występujące w badanej próbce polimeru i określić na tej podstawie stopień krystaliczności, teksturę oraz wymiary obszarów uporządkowanych (krystalitów). Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono, odpowiednio, dyfraktogramy próbki niemodyfikowanego PA 6 i przykład dyfraktogramu PA 6 modyfikowanego fulerenami.

Struktura krystaliczna PA 6 jest uwarunkowana konfiguracją wiązań wodorowych powstających między grupami amidowymi sąsiednich makrocząsteczek. Jedną z charakterystycznych cech tej struktury jest polimorfizm krystalograficzny, czyli zdolność do wykształcania różnych odmian sieci przestrzennej [41, 42]. PA 6 może krystalizować w dwóch postaciach krystalograficznych: termodynamicznie bardziej stabilnej jednooskojnej formie α oraz mniej stabilnej pseudoheksagonalnej formie γ [47—49]. Postacie te różnią się stopniem i doskonałością uporządkowania makrocząsteczek. Szybkie chłodzenie i niższa temperatura krystalizacji sprzyja powstawaniu formy γ , podczas gdy powolne chłodzenie i wyższa temperatura krystalizacji uprzywilejowuje tworzenie się formy krystalograficznej α [50, 51].

Wiadomo, że ważnym parametrem procesu wtryskiwania jest temperatura formy, ponieważ reguluje ona



Rys. 3. Dyfraktogramy rentgenowskie niemodyfikowanego PA 6: a — powierzchnia próbki, b — rdzeń próbki
 Fig. 3. Diffraction patterns of unmodified PA 6: a — sample surface, b — sample core



Rys. 4. Dyfraktogramy rentgenowskie PA 6 zawierającego 0,1 % mas. fulerenów: a — powierzchnia próbki, b — rdzeń próbki
 Fig. 4. Diffraction patterns of PA 6 containing 0.1 wt. % of fullerene: a — sample surface, b — sample core

przenikanie ciepła między polimerem a formą i pozwala na kierowanie procesem krystalizacji. Jak widać z dyfraktogramów (rys. 3 i 4) badane próbki mają różną strukturę powierzchni i rdzenia. Na dyfraktogramach powierzchni próbek widoczny jest pojedynczy wyraźny pik od płaszczyzny (001) formy γ przy 2θ ok. $21,5^\circ$, natomiast na dyfraktogramach rdzenia próbek występują trzy piki: formy γ przy 2θ ok. $21,5^\circ$ oraz formy α przy 2θ ok. $20,4^\circ$ i 24° [49, 52].

Występowanie pojedynczego piku formy krystalograficznej γ na powierzchni próbek jest wynikiem stosunkowo szybkiego chłodzenia stopionego polimeru w rezultacie bezpośredniego kontaktu z formą i potwierdza wyniki uzyskiwane przez innych badaczy [43, 50—52]. W rdzeniu wtryskiwanych próbek, gdzie temperatura stopionego polimeru jest wyższa, powstają obie formy krystalograficzne.

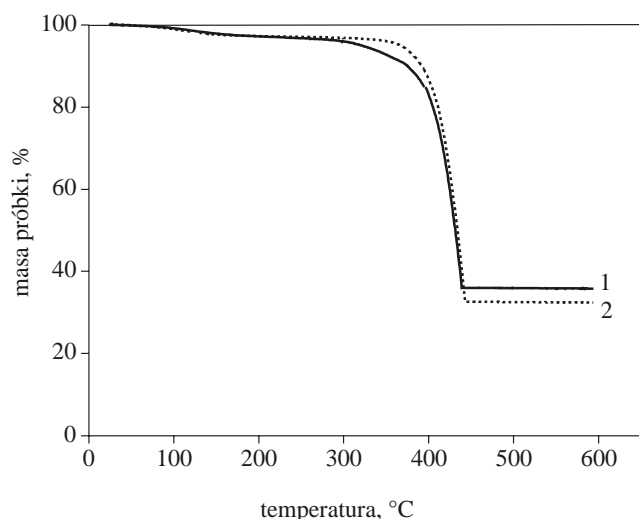
Wiadomo, że struktura krystalograficzna wpływa na właściwości mechaniczne polimerów. Większe wartości wytrzymałości i modułu sprężystości przy rozciąganiu nanokompozytów poliamidowo-montmorylonitowych (PA 6/MMT) tłumaczy się najczęściej eksfoliacją MMT, znacznym modulem płytek napełniacza oraz dużym udziałem formy krystalograficznej γ [11]. Dlatego ważna jest informacja czy fulereny również zwiększają udział formy krystalograficznej γ w modyfikowanym PA 6.

Rozdzielając metodą Lorentza potrójne piki z dyfraktogramów rentgenowskich na składowe, udział formy krystalograficznej γ w rdzeniu próbek (Y_γ) określano w przedstawionej w niniejszym artykule pracy ze stosunku powierzchni pod linią dyfrakcyjną piku formy γ (F_γ) do powierzchni obu pików — formy α i formy γ ($F_\alpha + F_\gamma$). Wyniki zawarte w tabeli 1 świadczą o tym, że w modyfikowanym fulerenami PA 6 udział formy γ jest znacznie większy niż w niemodyfikowanym. Można więc przypuszczać, że fulereny podobnie, jak MMT, pełnią rolę heterofazowych czynników zarodkujących w odniesieniu do krystalograficznej formy γ [50].

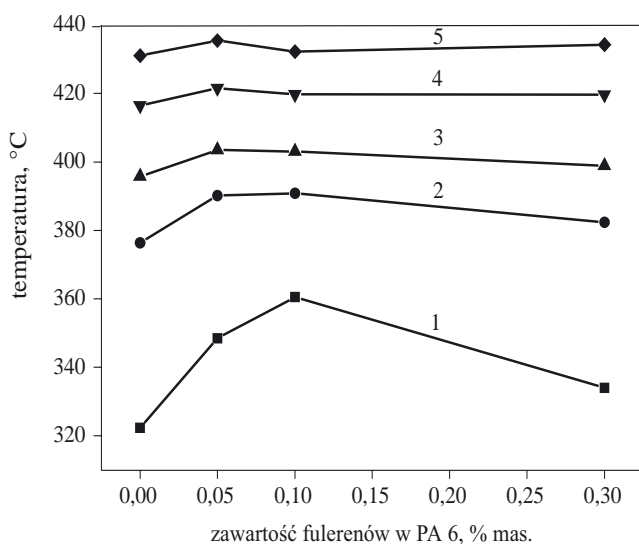
Odporność cieplna

W wielu publikacjach można znaleźć doniesienia, że fulereny odgrywają też rolę stabilizatorów termicznych polimerów [53, 54]. Przykłady krzywych termogravimetrycznych (TG) omawianych tu materiałów przedstawiono na rys. 5. Natomiast rys. 6 ilustruje wskaźniki termostabilności [55] (czyli przebiegi krzywych obrazujących zmianę ubytku masy w określonej temperaturze w funkcji zawartości fulerenów w odniesieniu do wynoszących 5, 10, 15, 30 lub 50 % ubytków masy próbki) wyznaczone na podstawie krzywych TG dotyczących PA 6 i PA 6 modyfikowanego różnymi ilościami fulerenów.

Analiza krzywych przedstawionych na rys. 5 i 6 dowodzi, że fulereny stabilizują matrycę poliamidową. Za temperaturę degradacji (T_d) przyjmuje się temperaturę, w której następuje 5-proc. ubytek masy próbki [38]. Jak widać z rys. 6 (krzywa 1), temperatura degradacji próbek modyfikowanego PA 6 jest wyższa od T_d PA 6 niemodyfikowanego i zależy od stężenia fulerenów. PA 6 zawierający 0,1 % mas. fulerenów ma wyższą o $38,5^\circ\text{C}$ temperaturę degradacji od niemodyfikowanego PA 6. Uhl i in. [56] stwierdzili, że w wyniku wprowadzenia do matrycy poliamidowej 1—5 % mas. grafitu następuje wzrost temperatury degradacji termicznej PA 6 o 10— 24°C . W opisywanych tu badaniach wyraźną stabiliza-



Rys. 5. Krzywe termogravimetryczne: 1 — niemodyfikowany PA 6, 2 — PA 6 + 0,1 % mas. fulerenów
 Fig. 5. Thermogravimetric curves of: 1 — unmodified PA 6, 2 — PA 6 + 0.1 wt. % of fullerene



Rys. 6. Przebieg krzywych obrazujących zmianę ubytku masy w określonej temperaturze (czyli tzw. wskaźniki termostabilności) w funkcji zawartości fulerenów w PA 6; ubytki masy: 1 — 5 %, 2 — 10 %, 3 — 15 %, 4 — 30 %, 5 — 50 %
 Fig. 6. Courses of the curves illustrating the changes in weight loss at given temperature (that is so-called thermostability indices) versus fullerene content in PA 6; weight loss: 1 — 5 %, 2 — 10 %, 3 — 15 %, 4 — 30 %, 5 — 50 %

cję termiczną matrycy poliamidowej uzyskano już w przypadku bardzo małego stopnia napełnienia wynoszącego 0,05–0,3 % mas.

Stabilizacyjny efekt fulerenów przypisywany jest ich dużemu powinowactwu elektronowemu, co powoduje, że w wielu reakcjach zachowują się one jak związki mające deficyt elektronów [53–55]. Troitskii i in. [54] uważają, że stabilizujący efekt należy przypisać oddziaływa-

niom między fulerenami i makrorodnikami generowanymi podczas procesu degradacji.

Ciągły wzrost temperatury w trakcie badań TGA powoduje, że w temperaturze ok. 400 °C fulereny zaczynają się utleniać, co staje się przyczyną zmniejszenia efektu stabilizującego matrycę [55]. Zjawisko to potwierdzają krzywe dotyczące 30- i 50-proc. ubytku masy na rys. 6 [55]. O utlenianiu się fulerenów świadczy również większy ubytek masy w temp. 500 °C próbek modyfikowanych niż niemodyfikowanego PA 6 (tabela 2).

T a b e l a 2. Procentowy ubytek masy próbek w temp. 500 °C wyznaczony na podstawie krzywych TG
 T a b l e 2. Percentage weight loss of the sample at temp. 500 °C determined on the basis of TG curves

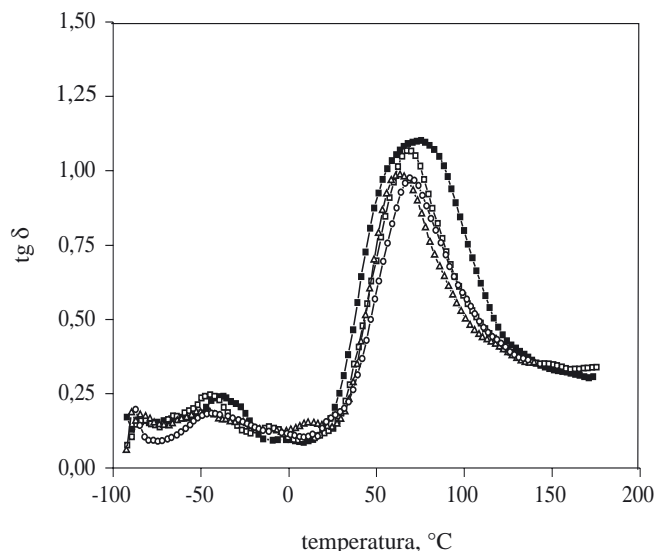
Zawartość fulerenów w PA 6, % mas.	0	0,05	0,1	0,3
% ubytku masy próbki	62,9	63,4	68,9	68,9

Pramoda i in. [57] uważają, że poprawa termostabilności matrycy polimerowej następuje tylko wówczas, gdy cząstki modyfikatora są zdyspergowane na poziomie nanometrycznym, natomiast gdy w nanomateriale występują aglomeraty nanocząstek bądź wcale nie obserwuje się efektu poprawy termostabilności polimeru, bądź też jest on niewielki. Z krzywych przedstawionych na rys. 6 widać, że gdy zawartość fulerenów w PA 6 wynosi 0,3 % mas., to efekt stabilizacji polimerowej matrycy zmniejsza się w stosunku do PA 6, do którego wprowadzono 0,1 % mas. modyfikatora. Można przypuszczać, że przyczyną tego jest gorsze w pierwszym przypadku zdyspergowanie nanocząstek w matrycy poliamidowej.

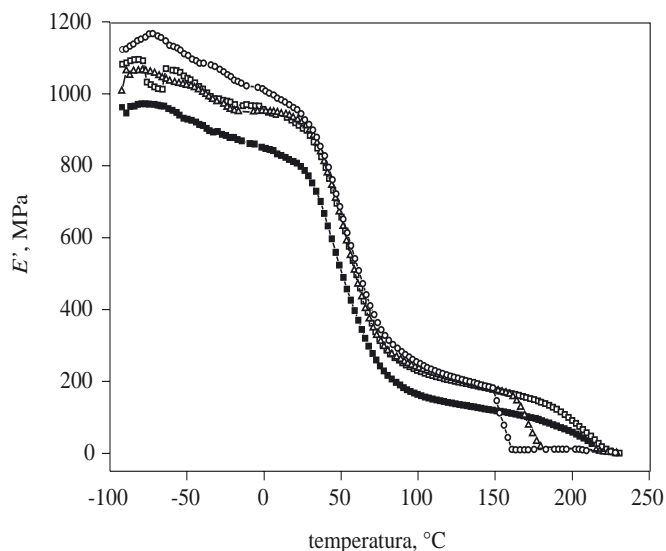
Dynamiczne właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne polimerów silnie zależą od temperatury, dlatego też wiedza o zachowaniu się polimerów w podwyższonej temperaturze ma istotne znaczenie dla konstruktorów części maszyn z tworzyw sztucznych. Na rysunku 7 przedstawiono określone metodą DMTA zmiany w funkcji temperatury współczynnika stratności mechanicznej ($tg\delta$) PA 6 niemodyfikowanego i modyfikowanego fulerenami.

Według danych literaturowych [58] oraz badań własnych i współautorów [59, 60] wiadomo, że w PA 6 występują trzy procesy relaksacyjne określane jako α , β i γ . 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 przedziały temperatury ich występowania. Tak więc w przedziale od 40 °C do 110 °C obserwuje się proces relaksacji α , od -70 °C do -50 °C — relaksacji β i od -120 °C do -140 °C — relaksacji γ [61]. Najbardziej wyraźny pik relaksacji α jest przypy-



Rys. 7. Zależność kąta stratności ($\tan \delta$) od temperatury próbek niemodyfikowanego i modyfikowanego PA 6; zawartość fulerenów: ■ — 0 %, □ — 0,05 %, Δ — 0,1 %, ○ — 0,3 %
 Fig. 7. Temperature dependence of loss tangent ($\tan \delta$) of the samples of unmodified and modified PA 6; fullerene content: ■ — 0 %, □ — 0.05 %, Δ — 0.1 %, ○ — 0.3 %



Rys. 8. Zależność modułu zachowawczego (E') od temperatury próbek niemodyfikowanego i modyfikowanego PA 6; oznaczenia zawartości fulerenów jak na rys. 7
 Fig. 8. Temperature dependence of storage modulus (E') of the samples of unmodified and modified PA 6; fullerene content denotations as in Fig. 7

sywany temperaturze zeszklenia T_g poliamidu 6. Efekt ten jest spowodowany ruchami segmentów makrocząsteczek w obszarze amorficznym, a jego położenie zależy od struktury krystalograficznej polimeru i zawartości wody w próbce. Im mniejszy stopień krystaliczności PA 6, tym maksimum α relaksacji jest mniejsze i przesuwane się w kierunku niższej temperatury [58, 61].

Mechanizm pojawiania się w poliamidach relaksacji β i γ nie jest do końca wyjaśniony. Relaksacja β jest przypisywana ruchom polarnych grup amidowych nietworzących wiązań wodorowych oraz cząsteczkom wody przyłączonym do makrocząsteczek poprzez wiązania wodorowe. Relaksację γ tłumaczy się ruchami polarnych grup amidowych i grup metylenowych [58, 61].

Krzywe zamieszczone na rys. 7 uwidoczniają tylko dwa przejścia relaksacyjne: α i β . Badania prowadzono w przedziale temperatury od -90 °C do $+240$ °C, dlatego też przejście relaksacyjne γ nie zostało zaobserwowane. Wprowadzenie do PA 6 fulerenów powoduje obniżenie T_g matrycy poliamidowej. Temperatura zeszklenia jest ściśle związana z ruchliwością makrocząsteczek, na którą z kolei istotny wpływ wywiera „zwartość” struktury polimeru i objętość swobodna [61]. Jak już wspomniano, PA 6 modyfikowany fulerenami ma mniejszy stopień krystaliczności od niemodyfikowanego PA 6 (tabela 1), dlatego też maksima relaksacji α próbek modyfikowanych są mniejsze i przesunięte w kierunku niższej temperatury. Również relaksacja β próbek modyfikowanych jest przesunięta w kierunku niższej temperatury.

Na rysunku 8 przedstawiono zmiany modułu zachowawczego (E') niemodyfikowanego i modyfikowanego fulerenami PA 6 w funkcji temperatury. Pierwsze nie-

wielkie zmniejszenie wartości E' odpowiada procesowi relaksacji β . Ze wzrostem temperatury obserwuje się drugie wyraźne zmniejszenie E' związane z procesem relaksacji α obszarów amorficznych PA 6. Po przekroczeniu wartości T_g odpowiadającej przejściu ze stanu szklonego w stan elastyczny można wyróżnić strefę płaskiego przebiegu krzywych (plateau stanu elastycznego) zakończoną spadkiem modułu E' do zera w obszarze topnienia polimeru (w przypadku wszystkich próbek w temp. ok. 220 °C, co odpowiada topnieniu krystalitów PA 6).

Z rysunku 8 wynika, że w całym badanym przedziale temperatury wartości modułu zachowawczego PA 6 modyfikowanego fulerenami są większe niż E' niemodyfikowanego PA 6. Dla przykładu, w temperaturze pokojowej moduł zachowawczy PA 6 zawierającego 0,1 % mas. fulerenów przekracza o 25 % wartość E' niemodyfikowanego PA 6. Zwiększenie sztywności materiałów modyfikowanych należy przypisać głównie „sztywnej naturze” modyfikatora oraz jego dużej powierzchni właściwej [1, 2, 5, 7], co w przypadku dobrego zdyspergowania może zwiększyć oddziaływania na granicy faz PA 6/fulereny.

Analiza wpływu stężenia modyfikatora na moduł zachowawczy prowadzi do wniosku, że wprowadzenie do PA 6 0,3 % mas. fulerenów nie zwiększa już sztywności polimeru w stosunku do PA 6 zawierającego 0,1 % mas. napełniacza. Prawdopodobnie przyczyną tego jest niższy stopień zdyspergowania modyfikatora i obecność aglomeratów nanocząsteczek w matrycy polimerowej, co potwierdza obserwacje z badań termogravimetrycznych.

Charakterystyka wytrzymałościowa

Wyniki badań cech wytrzymałościowych w próbie statycznego rozciągania oraz odporności na obciążenia udarowe zestawiono w tabeli 3. Dane zawarte w tej tabeli wskazują, że cechy wytrzymałościowe PA 6 modyfikowanego fulerenami zależą od ich stężenia. Największymi wartościami naprężenia zrywającego oraz modułu sprężystości przy rozciąganiu charakteryzują się próbki zawierające 0,1 % mas. modyfikatora, co świadczy o dobrym zdyspergowaniu fulerenów w matrycy PA 6. Istotny jest fakt, że wprowadzenie do PA 6 0,3 % mas. fulerenów nie tylko nie polepszyło badanych właściwości, lecz przeciwnie — spowodowało pogorszenie zarówno naprężenia zrywającego, jak i modułu sprężystości przy rozciąganiu w stosunku do PA 6 zawierającego tę mniejszą ilość modyfikatora. I tu przyczyną tego zjawiska jest gorsze zdyspergowanie nanocząstek i, prawdopodobnie, obecność skupisk aglomeratów. W trakcie przygotowywania mieszaniny reakcyjnej (stopiony monomer + nanomodyfikator) stwierdzono bowiem, że wprowadzenie 0,3 % mas. fulerenów powoduje po homogenizacji tak duży wzrost ich objętości, że prowadzi to do znacznego zwiększenia lepkości ϵ -kaprolaktamu; efektu tego nie obserwowano w przypadku dodawania 0,05 i 0,1 % mas. fulerenów.

T a b e l a 3. Statyczne właściwości mechaniczne próbek niemodyfikowanego i modyfikowanego PA 6

T a b l e 3. Static mechanical properties of unmodified and modified PA 6

Zawartość fulerenów w PA 6 % mas.	Próba rozciągania			Udarność z karbem wg Charpy kJ/m ²
	naprężenie zrywające MPa	moduł sprężystości MPa	wydłużenie %	
0	40,1 ± 4,5	1100 ± 12	25,8 ± 2,0	29,2 ± 2,1
0,05	46,0 ± 3,5	1180 ± 10	24,4 ± 1,0	27,0 ± 1,0
0,1	64,6 ± 6,5	1280 ± 11	23,0 ± 2,1	26,5 ± 2,0
0,3	58,6 ± 5,1	1200 ± 14	17,6 ± 2,3	21,4 ± 1,5

Warunkiem uzyskania dobrej odporności na obciążenia udarowe polimerów jest zdolność materiału do płynięcia na zimno w warunkach występowania dużych szybkości odkształcania. Mniejsze wydłużenie PA 6 modyfikowanego fulerenami (zwłaszcza użytych w stężeniu 0,3 % mas.) znalazło odzwierciedlenie w zmniejszeniu udarności z karbem, której poziom był niższy niż udarność niemodyfikowanego PA 6 (tabela 3).

Wyniki badań wytrzymałościowych potwierdzają więc przedstawione powyżej rezultaty oceny dynamicznych właściwości mechanicznych próbek PA 6 modyfikowanych fulerenami.

PODSUMOWANIE

Badania związane z wytwarzaniem nanomateriałów z matrycą poliamidową otwierają nowe perspektywy

zastosowania takich produktów na części maszyn o zwiększonych parametrach wytrzymałościowych i poprawionej termostabilności.

Przedstawiona tu metoda wprowadzania fulerenów do ϵ -kaprolaktamu w procesie anionowej polimeryzacji i wykorzystanie na drugim etapie procesu technologii wtryskiwania nie była wcześniej opisana w literaturze.

Mała lepkość środowiska reakcyjnego, jakim jest stopiony monomer, ułatwia dyspergowanie w nim nanomodyfikatorów, a dzięki prowadzeniu polimeryzacji w masie nie zachodzi konieczność kłopotliwego usuwania i regeneracji rozpuszczalnika.

Zastosowany w badaniach układ katalizujący oraz fakt, że fulereny nie inhibują polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu zapewnił dużą szybkość tej reakcji oraz krystalizacji tworzącego się polimeru, a tym samym szybki wzrost lepkości mieszaniny reakcyjnej. Ograniczyło to w znacznym stopniu (w przypadku małych stężeń modyfikatora — 0,05 i 0,1 % mas.) sedymentację oraz aglomerację nanocząstek fulerenów, które wcześniej za pomocą homogenizatora zostały zdyspergowane w stopionym monomerze.

Badania wykazały, że optymalna pod względem wpływu na właściwości PA 6 zawartość fulerenów wynosi zaledwie 0,1 % mas., co ze względu na wysoką cenę tego modyfikatora jest bardzo korzystna z punktu widzenia ograniczenia kosztów wytwarzania modyfikowanego PA 6 w opisany w artykule sposób.

LITERATURA

- [1] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G.: *Nanostruct. Mat.* 1997, **9**, 33. [2] Gleiter H.: *Acta Mater.* 2000, **48**, 1. [3] Inagaki M., Kaneko K., Nishizawa T.: *Carbon* 2004, **42**, 1401. [4] Patil A. O., Brois S. J.: *Polymer* 1997, **38**, 3423. [5] Wang C., Guo Z. X., Fu S., Wu W., Zhu D.: *Prog. Polym. Sci.* 2004, **29**, 1079. [6] Huczko A.: „Fulereny”, Warszawa, PWN 2000. [7] Rao C. N. R., Seshadri R., Govindaraj A., Sen R.: *Mater. Sci. Eng.: R: Reports* 1995, **15**, 209. [8] Krätschmer W.: *Nanostruct. Mater.* 1995, **6**, 65. [9] Kanowski M., Vieth H. M., Lüders K., Buntkowsky G., Belz T., Werner H., Wohlers M.: *Carbon* 1997, **35**, 685. [10] Przygocki W., Włochowicz A.: „Fulereny i nanorurki. Właściwości i zastosowanie”, Warszawa, WNT 2001. [11] Alexandre M., Dubois P.: *Mater. Sci. Eng., Reports: A Review J.* 2000, **28**, 1. [12] Cho J. W., Paul D. R.: *Polymer* 2001, **42**, 1083. [13] Chow W. S., Mohd. Ishak Z. A., Ishiku U. S., Karger-Kocsis J., Apostolov A. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **91**, 175. [14] Dennis H. R., Hunter D. L., Chang D., Kim S., White J. L., Cho J. W., Paul D. R.: *Polymer* 2001, **42**, 9513. [15] Fornes T. D., Hunter D. L., Paul D. R.: *Polymer* 2004, **45**, 2321. [16] Garcia-López D., Gobernado-Mitre I., Fernandez J. F., Merino J. C., Pastor J. M.: *Polymer* 2005, **46**, 2758. [17] Hasegawa N., Okamoto H., Kato M., Usuki A., Sato N.: *Polymer* 2003, **44**, 2933. [18] Shah R. K., Paul D. R.: *Polymer* 2004, **45**, 2991. [19] Yang F., Ou Y., Yu Z.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 355. [20]

Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O.: *J. Mater. Res.* 1993, **8**, 1179.

[21] Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.: *J. Mater. Res.* 1993, **8**, 1174. [22] Kelar K.: *Polimery* 1987, **32**, 196. [23] Kim K. J., Hong D. S., Tripathy A. R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **66**, 1195. [24] Mateva R., Delev O., Kaschieva E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **58**, 2333. [25] Mateva R., Ishtinakova O., Nikolov R. N., Djambova Ch.: *Eur. Polym. J.* 1998, **34**, 1061. [26] Mateva R., Petrov P.: *Eur. Polym. J.* 1999, **35**, 325. [27] Mateva R., Dencheva N.: *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry* 2003, **30**, 1449. [28] Russo S., Imperato A., Mariani A., Parodi F.: *Macromol. Chem. Phys.* 1995, **196**, 3297. [29] Rusu Gh., Ueda K., Rusu E., Rusu M.: *Polymer* 2001, **42**, 5669. [30] Kelar K., Jurkowski B., Mencil K.: *Polimery* 2005, **50**, 449. [31] Kelar K.: *Polimery* 1992, **37**, 371. [32] Kelar K., Jurkowski B., Mencil K.: *Arch. Technol. Maszyn Automat.* 2004, **24**, 84. [33] LeBaron P. C., Wang Z., Pinnavaia T. J.: *Appl. Clay Sci.* 2001, **15**, 11. [34] Rong M. Z., Zhang M. Q., Zheng Y. X., Zeng H. M., Walter R., Friedrich K.: *Polymer* 2001, **42**, 167. [35] Kim S. W., Jo W. H., Lee M. S., Ko M. B., Jho J. Y.: *Polymer J.* 2002, **34**, 103. [36] Marelova J., Roda J., Stehliček J.: *Eur. Polym. J.* 1999, **35**, 145. [37] Hu G.-H., Li H., Feng L.-F.: *Polymer* 2005, **46**, 4562. [38] Liu H., Zhang W., Zheng S.: *Polymer* 2005, **46**, 157. [39] Frunze T. M., Shleifman R. B., Belavtseva E. M., Genin Y. V., Volkova T. V., Kotel'nikov V. A., Radchenko L. G., Davtyan S. P., Kurashev V. V., Tsvankin D. Y.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1980, **18**, 1523. [40] Dave R. S., Krause R. L., Udipi K., Williams D. E.: *Polymer* 1997, **38**, 949.

[41] Urbańczyk G. W.: „Fizyka włókna — molekularna i nadmolekularna struktura włókna”, WNT, Warsza-

wa 1970. [42] Wunderlich B.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 383. [43] Yalcin B., Cakmak M.: *Polymer* 2004, **45**, 2691. [44] Yalcin B., Valladares D., Cakmak M.: *Polymer* 2003, **44**, 6913. [45] Fornes T. D., Yoon P. J., Hunter D. L., Keskkula H., Paul D. R.: *Polymer* 2002, **43**, 5915. [46] Mucha M., Marszałek J., Fidrych A.: *Polymer* 2000, **41**, 4137. [47] Chow W. S., Mohd Ishak Z. A., Karger-Kocsis J., Apostolov A. A., Ishiaku U. S.: *Polymer* 2003, **44**, 7427. [48] Liu X., Wu Q.: *Eur. Polym. J.* 2002, **38**, 1383. [49] Wu Q., Liu X., Berglund L. A.: *Polymer* 2002, **43**, 2445. [50] Wu T. Z., Liao C. S.: *Macromol. Chem. Phys.* 2000, **201**, 2820.

[51] Fornes T. D., Paul D. R.: *Polymer* 2003, **44**, 3945. [52] Varlot K., Reynaud E., Kloppfer M. H., Vigier G., Varlet J.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2001, **39**, 1360. [53] Zeinalov E. B., Koßmehl G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2001, **71**, 197. [54] Troitskii B. B., Troitskaya L. S., Yakhnov A. S., Lopatin M. A., Novikova M. A.: *Eur. Polym. J.* 1997, **33**, 1587. [55] Zou Y., Feng Y., Wang L., Liu X.: *Carbon* 2004, **42**, 271. [56] Uhl F. M., Yao Q., Nakajima H., Manias E., Wilkie C. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **89**, 70. [57] Pramoda K. P., Liu T., Liu Z., He C., Sue H.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **81**, 47. [58] Campoy I., Arribas J. M., Zaporta M. A. M., Marco C., Gómez M. A., Fatou J. G.: *Eur. Polym. J.* 1995, **31**, 475. [59] Jurkowski B., Olkhov Y. A., Kelar K., Olkhova O. M.: *Eur. Polym. J.* 2002, **38**, 1229. [60] Kelar K., Kania K., Jurkowski B., Haponiuk J.: *Arch. Technol. Maszyn Automat.* 2003, **22**, 201.

[61] Pramoda K. P., Liu T.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2004, **42**, 1823. [62] Meinecke O., Kaempfer D., Weickmann H., Friedrich C., Vathauer M., Warth H.: *Polymer* 2003, **45**, 739.

Otrzymano 6 VII 2005 r.