

KRYSTYNA KELAR<sup>\*)</sup>, JOANNA OLEJNICZAK, KINGA MENCEL

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

## Modyfikacja poliamidu 6 haloizytowymi nanorurkami

**Streszczenie** — Zbadano wpływ haloizytowych nanorurek (HNT) na strukturę, właściwości cieplne i mechaniczne kompozytów na bazie poliamidu 6 (PA 6/HNT). Zawartość HNT w kompozytach wynosiła 2, 4 lub 6 % mas. Kompozyty otrzymano na drodze dwukrotnego wytłaczania przy użyciu wytłaczarki jednoślismakowej. Stopień zdyspergowania HNT w poliamidowej matrycy analizowano na podstawie map rozkładu atomów krzemu w kompozytach. Oznaczano: wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*), rzeczywistą zawartość HNT w kompozytach, cechy wytrzymałościowe w próbie statycznego rozciągania, strukturę — metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) i dynamicznej analizy termomechanicznej (DMTA). Stwierdzono, że stopień zdyspergowania HNT w matrycy polimerowej zależy od ich masowego udziału oraz, że nanorurki haloizytowe wpływają na proces krystalizacji PA 6 w kompozytach. Wykazano, że dwukrotne wytłaczanie powoduje częściową degradację makrocząsteczek PA 6.

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

### MODIFICATION OF POLYAMIDE 6 WITH HALLOYSITE NANOTUBES

**Summary** — The effect of halloysite nanotubes (HNT) (Fig. 1) on the structure as well as thermal and mechanical properties of the composites based on polyamide-6 (PA 6/HNT) has been studied. The content of HNT in the composites was 2, 4 or 6 weight percent. The composites were prepared by double extrusion using a single-screw extruder. The degree of dispersion of HNT in polyamide matrix was analyzed by mapping the distribution of silicon atoms in the composites. The melt flow rate (*MFR*, Table 1), actual content of HNT in the composites (Table 1), strength properties in a static tensile test as well as the structure by differential scanning calorimetry (DSC, Fig. 3, Fig. 4, Table 2) and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA, Fig. 5, Fig. 6, Table 3) were examined. It was found that the degree of HNT dispersion in the polymer matrix depended on their weight content and that the presence of HNT affected the process of PA 6 crystallization in the composites (Fig. 2, Table 2). It was indicated that the double extrusion resulted in a partial degradation of PA 6 macromolecules (Table 1).

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

Nanonapełniacze o kształcie nanorurek, dzięki swojej strukturze i specyficznym właściwościom fizykochemicznym, wzbudzają zainteresowanie zarówno badaczy, jak i wytwórców. Mogą one znaleźć szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, takich jak: elektroniczny, elektrotechniczny, optyczny itp. Syntetyzuje się wiele różnych typów nanorurek, ale do najważniejszych zalicza się: nanorurki węglowe, metaliczne i nieorganiczne [1, 2]. W grupie nieorganicznych znajdują się m.in. nanorurki haloizytowe (HNT — *halloysite nanotubes*) [3, 4].

Haloizyt jest minerałem warstwowym o wzorze  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , zawierającym w swojej struktu-

rze liczne naturalne nanorurki o dużej wartości współczynnika kształtu, oraz pakiety płytek [5].

Niewielki udział grup wodorotlenowych na powierzchni minerału powoduje, że haloizytowe nanorurki, w przeciwieństwie do montmorylonitu, dobrze dyspergują się w polimerach a wytworzone nanokompozyty wykazują liczne, specyficzne właściwości, m.in. większą niż czysty polimer sztywność, odporność termiczną oraz odporność ogniową [3, 5].

Na przykład, wprowadzenie do stopionego poliamidu 6 (PA 6) więcej niż 15 % mas. HNT pozwala na uzyskanie kompozytu odpornego ogniowo [6]. Nanorurki haloizytowe dobrze dyspergują w żywicach epoksydowych. Zawartość już 2,3 % mas. aż 4-krotnie zwiększa udar-

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: Krystyna.Kelar@put.poznan.pl

ność, sztywność, wytrzymałość i odporność termiczną epoksydowej matrycy [4]. W przypadku polimerów semikrystalicznych, tj. polipropylen [7] lub poliamid 6 [8], nanorurki haloizytowe pełnią rolę nukleantów, zwiększając szybkość krystalizacji matrycy polimerowej, zmniejszając także rozmiary sferolitów.

Właściwości mechaniczne, termiczne, reologiczne, barierowe i inne, polimerów modyfikowanych HNT, podobnie jak w przypadku montmorylonitu, zależą od dwóch najważniejszych czynników: stopnia zdyspergowania cząstek napełniacza oraz kompatybilności polimeru z nanonapełniaczem. Z niepolarnymi polimerami, takimi jak kauczuk EPDM bądź polipropylen, nanorurki haloizytowe są niekompatybilne. Poprawę kompatybilności można uzyskać na drodze szczepienia niepolarnych makrocząsteczek bezwodnika maleinowego lub powierzchniowej modyfikacji nanorurek haloizytowych [9].

Celem pracy była analiza możliwości wytworzenia nanokompozytów z udziałem poliamidowej matrycy i haloizytowych nanorurek oraz zbadanie struktury i właściwości otrzymanych materiałów.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

– Hydrolityczny PA 6 [*MFR*(230 °C, 2,16 kg) = 3,9 g/10 min] o nazwie handlowej Tarnamid®T-30, w kolorze naturalnym (Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach S.A.);

– haloizytowe nanorurki HNT o średnicy 20–30 nm i długości 1–2 μm (Sigma-Aldrich).

### Przygotowanie próbek do badań

Przed wytłaczaniem granulatu PA 6 suszono w komorze termicznej w temp.  $80 \pm 2$  °C, w ciągu 48 h. Do wytwarzania kompozytów PA 6/HNT stosowano wytłaczarkę jednoślimakową, o średnicy ślimaka 18 mm i  $L/D = 25$  (producent Metalchem, Toruń). Cylinder ślimaka wytłaczarki był zakończony głowicą wytłaczarską z dyszą, nadającą wytłoczynie kołowy przekrój poprzeczny. Temperatura wytłaczania w poszczególnych strefach wytłaczarki, w kierunku od leja zasypowego do głowicy wynosiła, odpowiednio, 190 °C, 220 °C, 235 °C, 240 °C i 245 °C.

W skład linii do wytłaczania wchodziły ponadto: wanna z wodą do chłodzenia wytłoczyny, odciąg podający schłodzoną wytłoczninę do granulacji i granulator z obrotowymi ostrzami.

Haloizytowe nanorurki wprowadzono do stopionego PA 6 w ilości 2, 4 lub 6 % mas.

W celu uzyskania dobrego stopnia zdyspergowania nanorurek w poliamidowej matrycy, wszystkie kompozyty po zgranulowaniu poddawano ponownemu wytłaczaniu, w takich samych warunkach.

Przed wtryskiwaniem granulatu PA 6 oraz granulaty kompozytów PA 6/HNT suszono w warunkach podanych wyżej. Znornalizowane próbki do badań właściwości mechanicznych i cieplnych wytwarzano przy użyciu wtryskarki Engel (typu ES 80/20HLS, ze ślimakiem o średnicy 22 mm i stosunkiem  $L/D = 18$ ). Wszystkie próbki wtryskiwano w jednakowych warunkach, mianowicie: temperatura dyszy 260 °C, ciśnienie wtrysku (hydrauliczne) 60 MPa, czas wtrysku 1,1 s, temperatura formy 25 °C.

### Metody badań

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

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

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

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 następnego ich złamania. Przełomy naparowywano cienką warstwą węgla w napyłarce próżniowej Jeol JEE 4B firmy JEOL (Japonia). Mapki rozkładu atomów krzemu uzyskano przy użyciu detektora energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) Prism 2000 oraz specjalistycznego komputera Avalon firmy Princeton Gamma Tech (USA) współpracującego z mikroskopem elektronowym. Mapki rejestrowano w czasie (ok. 20 min) wynikającym z natężenia impulsów promieniowania rentgenowskiego oraz z pikselowego wymiaru mapki (512 × 512), w programie Spirit, pracującym w systemie Windows 2000.

– Udział fazy krystalicznej oraz temperaturę jej topnienia oznaczano metodą różnicowej analizy termicznej, wykorzystując mikrokalorimetr skaningowy Netzsch DSC 204. Próbki ogrzewano z szybkością 10 °C/min do temp. 250 °C i przetrzymywano w tej temperaturze przez 5 min w celu wyeliminowania ich historii termicznej. Następnie chłodzono je do temp. 40 °C z szybkością 5 °C/min i ponownie ogrzewano z szybkością 10 °C/min do temp. 250 °C. Badania prowadzono w atmosferze azotu (20 cm<sup>3</sup>/min). Temperaturę topnienia ( $T_m$ ) oraz stopień krystaliczności ( $X_c$ ) określono na podstawie krzywych DSC zarejestrowanych podczas drugiego ogrzewania próbek. Stopień krystaliczności obliczono korzystając z zależności:

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

gdzie:  $\Delta H_m$  – entalpia topnienia badanej próbki (J/g),  $\phi$  – udział wagowy HNT w kompozycie,  $\Delta H_m^0$  – entalpia topnienia PA 6 całkowicie krystalicznego.

Wartości entalpii topnienia krystalograficznych postaci PA 6 są zbliżone,  $\Delta H_m^0$  postaci  $\alpha$  wynosi 241 J/g, natomiast  $\Delta H_m^0$  postaci  $\gamma$  – 239 J/g, przyjęto zatem średnią wartość entalpii, równą 240 J/g [10].

Krzywe DSC zarejestrowane podczas chłodzenia posłużyły do wyznaczenia temperatury, w której krystalizacja przebiega 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 (Austria). Częstotliwość skręcania próbki wynosiła 1 Hz, szybkość ogrzewania 3 °C/min (w zakresie temperatury od -135 °C do 180 °C). Temperaturę przejść relaksacyjnych wyznaczano na podstawie krzywych zmian tangensa kąta stratności mechanicznej ( $\tan\delta$ ) w funkcji temperatury. Analizowano również zmiany modułu zachowawczego ( $E'$ ) w funkcji temperatury.

– Próby statycznego rozciągania wykonywano wg PN-EN ISO 527-2:1998, stosując maszynę wytrzymałościową Instron model 4481, współpracującą z rejestrującym wyniki pomiarów programem komputerowym SERIE IX. Znornalizowane próbki w postaci wiosełek rozciągano z prędkością 50 mm/min, w temp. 20 ± 3 °C.

Oceniano wytrzymałość na rozciąganie próbek zawierających 1,0 ± 0,1 % wody, a wynik stanowiła średnia arytmetyczna z dziesięciu oznaczeń.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

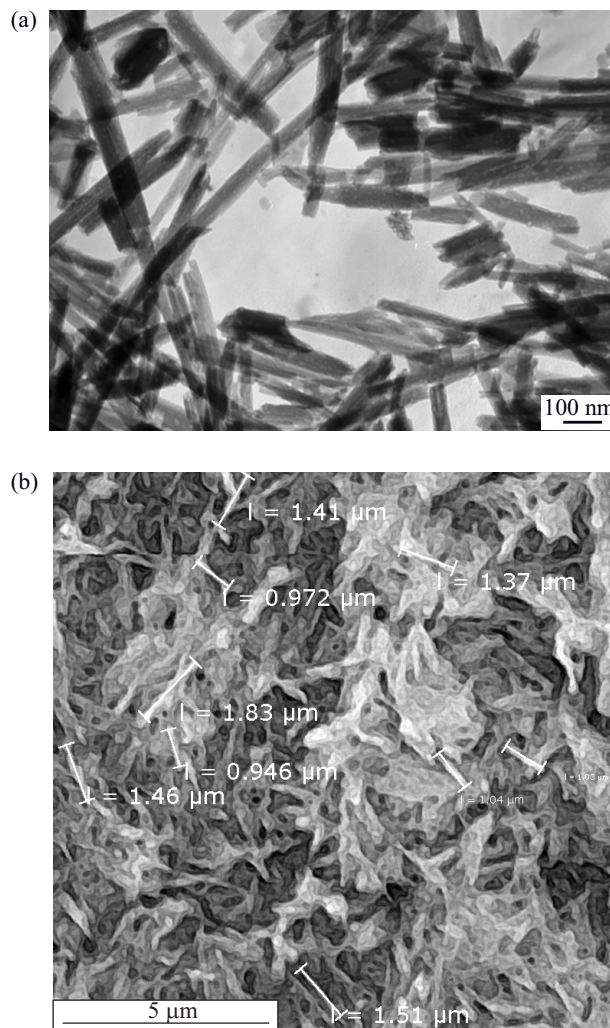
Mikrofotografie TEM i SEM wykorzystywanych haloizytowych nanorurek przedstawiono na rys. 1. Na mikrofotografii TEM (rys. 1a) jest widoczna rurkowa morfologia HNT, pod względem geometrycznym podobna do morfologii wielościennych nanorurek węglowych. W przeciwieństwie jednak do nanorurek węglowych, które mają strukturę spletaną, rurki HNT są proste, a to ułatwia dyspersjonowanie w stopionych polimerach [4].

**T a b e l a 1.** Zawartość HNT w kompozytach PA 6/HNT i ich wskaźnik szybkości płynięcia (MFR)

**T a b l e 1.** HNT content in PA 6/HNT composites and their melt flow rates (MFR)

Zawartość HNT % mas.	Średnia zawartość HNT, % mas.	MFR (230 °C; 2,16 kg), g/10 min
2	1,50 ± 0,18	8,8
4	2,93 ± 0,43	13,4
6	4,76 ± 1,00	5,7

Na podstawie analizy popiołu stwierdzono, że rzeczywista zawartość haloizytowych nanorurek w kompo-

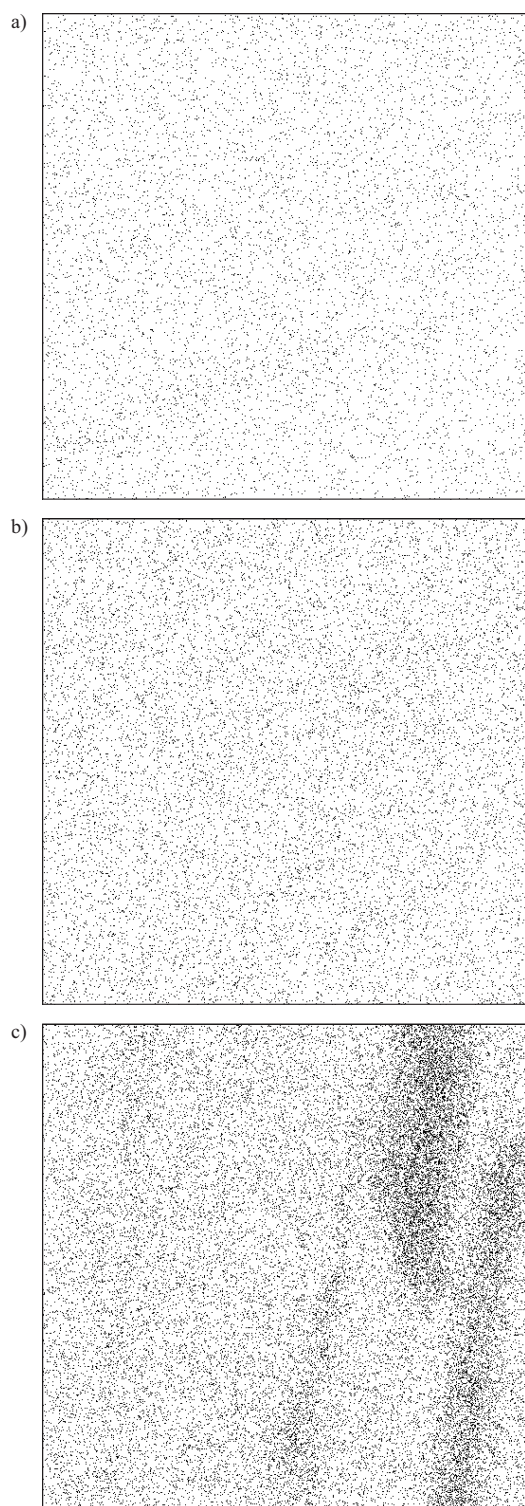


Rys. 1. Haloizytowe nanorurki: a) obraz TEM, b) obraz SEM  
Fig. 1. Halloysite nanotubes: a) TEM image, b) SEM image

zytach (tabela 1) różni się od ilości wprowadzanej do stopionego PA 6 w procesie wytłaczania. Wynika to z odparowania wody strukturalnej z HNT oraz odłączenia się grup wodorotlenowych [6, 11]. Zaobserwowano, że im większy jest udział HNT w kompozycie, tym rozrzut wyników badań jest większy. Na tej podstawie można przypuszczać, że zdyspersjonowanie większej ilości nanorurek w matrycy poliamidowej jest mniej jednorodne, co potwierdzają mapy rozkładu atomów krzemu przedstawione na rys. 2. Mapy te są miarą dyspersji i/lub agregacji cząstek HNT w matrycy polimerowej.

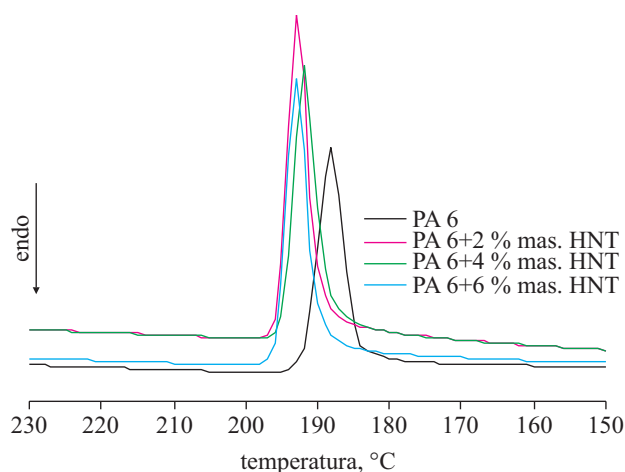
W miarę jednorodne rozmieszczenie atomów Si haloizytowych nanorurek w matrycy poliamidowej stwierdzono w przypadku kompozytów zawierających 2 % mas. HNT (rys. 2a) i 4 % mas. HNT (rys. 2b). W kompozycie z udziałem 6 % mas. HNT (rys. 2c) można zauważyć obszary o dużym „zagęszczeniu” atomów krzemu, świadczące o obecności aglomeratów nanonapełniacza.

Na rysunkach 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



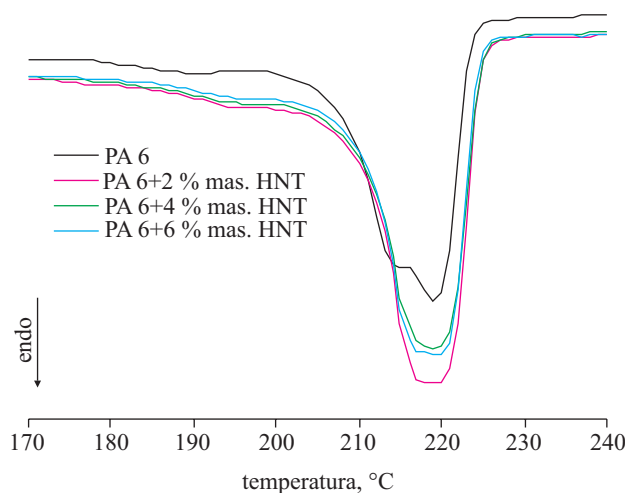
Rys. 2. Mapy rozkładu atomów krzemu w kompozytach PA 6/HNT: a) 2 % mas. HNT, b) 4 % mas. HNT, c) 6 % mas. HNT  
 Fig. 2. Maps of silicon atoms distribution in PA 6/HNT composites: a) 2 wt. %, b) 4 wt. %, c) 6 wt. %

tabeli 2. Jak można zauważyć, wartości temperatury  $T_{kr,0}$  i  $T_{kr}$  a także zawartość fazy krystalicznej kompozytów PA 6/HNT są większe niż niemodyfikowanego PA 6. Świadczy to o tym, że halozytowe nanorurki pełnią w kompozycie rolę czynnika nukleującego, na którym tworzą się heterogeniczne zarodki krystalizacji [8]. Z danych



Rys. 3. Termogramy DSC krystalizacji: PA 6 i kompozytów PA 6/HNT

Fig. 3. DSC thermograms illustrating the crystallization of PA 6 and PA 6/HNT composites



Rys. 4. Termogramy DSC z drugiego ogrzewania PA 6 i kompozytów PA 6/HNT

Fig. 4. DSC thermograms illustrating the second heating of PA 6 and PA 6/HNT composites

zawartych w tabeli 2 wynika, że zakres temperatury ( $D$ ), w którym zachodzi krystalizacja osnowy w kompozytach PA 6/HNT ma mniejsze wartości aniżeli w przypadku niemodyfikowanego PA 6, co świadczy o tym, że w obecności HNT krystalizacja PA 6 zachodzi szybciej [8].

Efekt nukleujący nanorurek jest dominujący w przypadku kompozytu zawierającego 2 % mas. HNT. W przypadku większych zawartości (4 i 6 % mas.), wpływ HNT na proces krystalizacji jest dwojakiego rodzaju. Z jednej strony nanorurki pełnią rolę nukleanta, z drugiej strony zaś, silne oddziaływania poprzez wiązania wodorowe między HNT i grupami amidowymi łańcucha poliamidowego powodują ograniczenie ruchliwości segmentów makrocząstek, w efekcie obniżają się wartości  $T_{kr,0}$  i  $T_{kr}$  oraz zmniejsza się udział fazy krystalicznej w kompozytach [8].

**Tabela 2.** Wielkości wyznaczone na podstawie termogramów DSC kompozytów PA 6/HNT

**Tabela 2.** Values determined from DSC thermograms of PA 6/HNT composites

Zawartość HNT, % mas.	$T_{kr,0}^{*})$ °C	$T_{kr}^{*})$ °C	$D$ °C	$T_m^{*})$ °C	$\Delta H_m$ J/g	$X_c$ %
0	196,0	188,0	18,0	220,0	63,99	26,7
2	199,0	193,0	13,0	219,5	79,85	33,8
4	198,0	192,0	14,0	219,5	74,68	32,1
6	199,0	193,0	12,0	220,0	73,57	32,3

<sup>\*)</sup> Dokładność pomiaru  $\pm 0,5$  °C.

Na podstawie termogramów DSC zarejestrowanych podczas drugiego ogrzewania próbek (rys. 4) i danych zawartych w tabeli 2 stwierdzono, że temperatura topnienia fazy krystalicznej matrycy  $T_m$  zmienia się w niewielkim stopniu (219,5–220 °C), a szerokości pików mierzone w połowie wysokości nie różnią się w sposób istotny, co świadczy o zbliżonych wymiarach krystalitów i podobnym rozkładzie lamelarnym [12]. Lepkosprężyste cechy PA 6 i kompozytów PA 6/HNT w funkcji temperatury określano na podstawie badań DMTA.

Wiadomo, że w PA 6 występują trzy procesy relaksacyjne, oznaczane jako  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  (tabela 3) [13]. Najwyraźniejszy pik relaksacji  $\alpha$  jest przypisywany temperaturze zeszklenia  $T_g$  poliamidu 6 [14, 15].

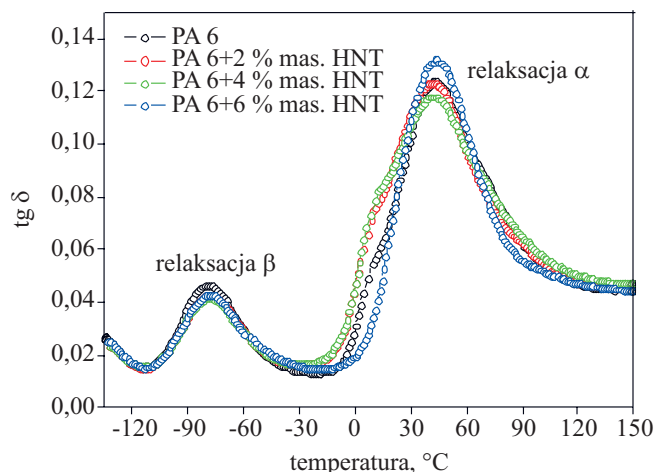
Na krzywych zmian współczynnika stratności mechanicznej  $tg\delta$  w funkcji temperatury (rys. 5), uwidoczniły się tylko dwa przejścia relaksacyjne:  $\alpha$  i  $\beta$ . Można jednak zauważyć, że poniżej temp. ok. -110 °C, wartość  $tg\delta$  zwiększa się, co świadczy o początku relaksacji  $\gamma$ . Gdyby badania prowadzono poniżej -135 °C, zostałyby zarejestrowane również i to przejście relaksacyjne.

**Tabela 3.** Temperatura przejść relaksacyjnych wyznaczona na podstawie badań DMTA kompozytów PA 6/HNT

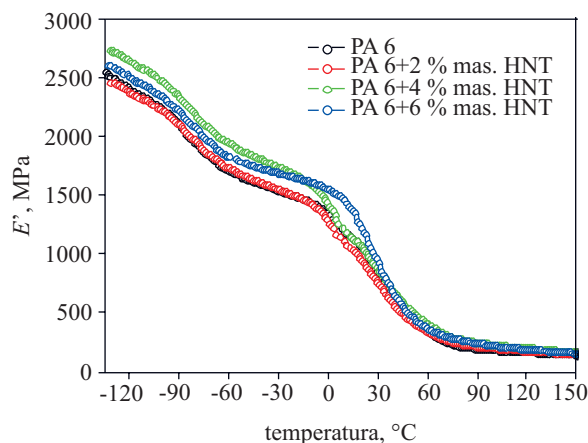
**Tabela 3.** Temperature of relaxation transitions determined from DMTA thermograms of PA 6/HNT composites

Zawartość HNT % mas.	Temperatura przejścia relaksacyjnego, °C		Wartość $tg\delta$ relaksacji $\alpha$
	relaksacja $\alpha$ ( $T_g$ )	relaksacja $\beta$	
0	42,8	-79,7	0,124
2	42,2	-77,8	0,123
4	43,3	-78,0	0,118
6	44,2	-77,8	0,132

Wyznaczoną z badań DMTA temperaturę przejść relaksacyjnych  $\alpha$  oraz  $\beta$  zestawiono w tabeli 3. Stwierdzono, że w przypadku kompozytów PA 6/HNT zawierających 4 lub 6 % mas. nanorurek, temperatura zeszklenia  $T_g$  poliamidowej matrycy jest nieznacznie wyższa niż niemodyfikowanego PA 6. Można to wyjaśnić wspomnianymi wcześniej silnymi oddziaływaniami między HNT i grupami amidowymi łańcucha poliamidowego, utrudniającymi ruchy segmentów makrocząsteczek [14].



**Rys. 5.** Zależność kąta stratności mechanicznej  $tg\delta$  od temperatury: niemodyfikowanego PA 6 oraz kompozytów PA 6/HNT  
**Fig. 5.** Temperature dependence of loss tangent ( $tg\delta$ ) for unmodified PA 6 and PA 6/HNT composites



**Rys. 6.** Zależność modułu zachowawczego ( $E'$ ) od temperatury: niemodyfikowanego PA 6 oraz kompozytów PA 6/HNT  
**Fig. 6.** Temperature dependence of storage modulus ( $E'$ ): unmodified PA 6 and PA 6/HNT composites

Również relaksacja  $\beta$  kompozytów zachodzi w temperaturze niewiele wyższej niż relaksacja  $\beta$  niemodyfikowanego PA 6.

Na rysunku 6 przedstawiono zmiany modułu zachowawczego ( $E'$ ) niemodyfikowanego PA 6 i kompozytów PA 6/HNT, w funkcji temperatury. Moduł zachowawczy kompozytu zawierającego 2 % mas. HNT, w całym badanym zakresie temperatury, przybiera wartości  $E'$  zbliżone do wartości  $E'$  niemodyfikowanego PA 6. Natomiast w przypadku kompozytów z udziałem 4 lub 6 % mas. HNT, w zakresie poniżej temperatury zeszklenia  $T_g$ , wartości modułu zachowawczego są większe niż  $E'$  niemodyfikowanego PA 6. Świadczy to o tym, że haloizytowe nanorurki wpływają na wzrost sztywności poliamidowej matrycy.

Właściwości mechaniczne PA 6 zależą, m.in. od struktury krystalicznej, przede wszystkim od zawartości i struktury fazy krystalicznej, rozmiarów sferolitów oraz

postaci krystalograficznych. W przypadku kompozytów z matrycą poliamidową, właściwości te będą zależeć także od rodzaju i udziału napełniacza, stopnia jego zdyspergowania oraz adhezji na granicy faz polimer/napełniacz [16, 17].

**T a b e l a 4.** Statyczne właściwości mechaniczne PA 6 i kompozytów PA 6/HNT

**T a b l e 4.** Static mechanical properties of unmodified PA 6 and PA 6/HNT composites

Zawartość HNT % mas.	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	Wydłużenie przy zerwaniu, %
0	65,2 ± 1,2	1756 ± 27	215,0 ± 32,0
2	68,5 ± 0,8	1977 ± 17	28,4 ± 1,4
4	69,4 ± 0,6	2111 ± 20	23,6 ± 0,8
6	63,8 ± 1,8	2049 ± 21	15,9 ± 1,3

Cechy wytrzymałościowe określone w próbie statycznego rozciągania zestawiono w tabeli 4. Wytrzymałość i moduł sprężystości przy rozciąganiu kompozytów PA 6/HNT są większe niż niemodyfikowanego PA 6, wartości zaś wydłużenia przy zerwaniu — mniejsze i zależą od zawartości haloizytowych nanorurek. Największe: wytrzymałość i moduł sprężystości wykazywały próbki kompozytów zawierające 4 % mas. HNT. W przypadku kompozytu z udziałem 6 % mas. haloizytowych nanorurek, wzmocnienie poliamidowej matrycy jest mniej efektywne, co wiąże się z obecnością aglomeratów HNT (por. mapy rozkładu atomów Si). Mniejsza powierzchnia kontaktu aglomeratów cząstek HNT z cząsteczkami PA 6 ogranicza możliwość tworzenia się wiązań między napełniaczem i matrycą, zmniejsza też współczynnik kształtu.

Stwierdzono, że wzmocnienie poliamidowej matrycy jest mniejsze niż oczekiwano. Można przypuszczać, że przyczyną tego zjawiska jest także częściowa degradacja makrocząsteczek poliamidu, spowodowana dwukrotnym wytłaczaniem kompozytów. W celu potwierdzenia tej hipotezy, należałoby określić średni ciężar cząsteczkowy ( $\bar{M}$ ) poliamidowej matrycy, na przykład metodą lepkościową. Jednak ze względu na dużą powierzchnię właściwą nanometrycznych cząstek HNT, dokładne wyekstrahowanie PA 6 z kompozytów jest niemożliwe, a w takim przypadku oznaczenie byłoby obciążone dużym błędem. Potwierdzeniem częściowej degradacji makrocząsteczek w badanych kompozytach są, pośrednio, oznaczenia MFR (por. tabela 1). Wiadomo, bowiem, że MFR stanowi przybliżoną miarę lepkości polimeru w stanie stopionym, a zatem i średniego ciężaru cząsteczkowego; wskaźnik szybkości płynięcia się zwiększa, gdy  $\bar{M}$  ulega zmniejszeniu [18].

#### PODSUMOWANIE

Stwierdzono, że większa zawartość nanonapełniacza w kompozycie z PA 6 skutkowała gorszym i mniej jedno-

rodnym zdyspergowaniem nanorurek HNT w matrycy poliamidowej. W zależności od ilości wprowadzonych do poliamidu 6 haloizytowych nanorurek, pełniły one rolę czynnika nukleującego, na którym tworzyły się heterogeniczne zarodki krystalizacji lub, wskutek silnych oddziaływań, ograniczały ruchliwość segmentów makrocząsteczek.

Uzyskany w wyniku dodania nanonapełniacza efekt wzmocnienia matrycy poliamidowej był mniejszy niż oczekiwano, co prawdopodobnie jest spowodowane częściową degradacją makrocząsteczek PA 6 (podczas dwukrotnego wytłaczania kompozytów) i niejednorodnym zdyspergowaniem nanorurek HNT w poliamidowej matrycy.

W kolejnych badaniach będzie celowe zastosowanie do wytwarzania kompozytów PA 6/HNT, wytłaczarki dwuślimakowej, co powinno wpłynąć na poprawę zdyspergowania haloizytowych nanorurek w matrycy poliamidowej.

#### LITERATURA

- Bhattacharyya A. R., Sreekumar T. V., Liu T., Kumar S., Ericson L. M., Hauge R. H., Smalley R. E.: *Polymer* 2003, **44**, 2373.
- Gorga R. E., Cohen R. E.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2004, **42**, 2690.
- Li C., Liu J., Qu X., Yang Z.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, **112**, 2647.
- Ye Y., Chen H., Wu J., Ye L.: *Polymer* 2007, **48**, 6426.
- Miltner H. E.: *Polymer* 2006, **47**, 826.
- Marney D. C. O., Russell L. J., Wu D. Y.: *Polym. Degrad. Stab.* 2008, **93**, 1971.
- Ning N., Yin Q., Luo F., Zhang Q., Du R., Fu Q.: *Polymer* 2007, **48**, 7374.
- Guo B., Zou Q., Lei Y., Du M., Liu M., Jia D.: *Thermochimica Acta* 2009, **484**, 48.
- Pasbakhsh P., Ismail H., Fauzi M. N. A., Bakar A. A.: *Polym. Test.* 2009, **28**, 548.
- Fornes T. D., Paul D. R.: *Polymer* 2003, **44**, 3945.
- Joussein M. E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B.: *Clay Minerals* 2005, **40**, 383.
- Zhou H., Wilkes G. L.: *Polymer* 1997, **38**, 5735.
- Campoy I., Arribas J. M., Zaporta M. A. M., Marco C., Gómez M. A., Fatou J. G.: *Eur. Polym. J.* 1995, **31**, 475.
- Baschek G., Hartwig G., Zahradnik F.: *Polymer* 1999, **40**, 3433.
- Sterzyński T., Tomaszewska J., Piszczek K., Skórczewska K.: *Compos. Sci. Technol.* 2010, **70**, 966.
- García-López D., Gobernado-Mitre I., Fernández J. F., Merino J. C., Pastor J. M.: *Polymer* 2005, **46**, 2758.
- Bureau M. N., Denault J., Cole K. C., Enright G. D.: *Polym. Eng. Sci.* 2002, **42**, 1897.
- Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, WNT, Warszawa 2000, wyd. II.

Otrzymano 6 XII 2011 r.