

IZABELLA LEGOCKA, EWA WIERZBICKA^{*)}, TALAL M. J. AL-ZAHARI, OSAZUWA OSAWARU

Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Wpływ modyfikowanego haloizytu na strukturę, właściwości cieplne i mechaniczne poliamidu 6

Streszczenie — Metodą wytłaczania otrzymywano termoplastyczne kompozyty poliamidu 6 (PA 6) z haloizytem poddanym działaniu fal ultradźwiękowych (HU), a następnie modyfikowanym żelatyną (HUŻ). Mikroanaliza EDS potwierdziła obecność węgla i azotu na powierzchni haloizytu, zarejestrowano również wzrost rozmiaru cząstek oraz spadek wartości potencjału ZETA po modyfikacji minerału. Do napełniania poliamidu 6 stosowano 3 lub 5 % mas. zmodyfikowanego haloizytu. Sporządzone kompozyty poddano badaniom termicznym (DSC, TG), mechanicznym i strukturalnym (SEM). Mikrofotografie SEM kruchych przełomów wytworzonych kompozytów poliamidu 6 z modyfikowanym haloizytem obrazują dobre zdyspergowanie cząstek napełniacza HUŻ w matrycy polimerowej. Efektem tego jest poprawa właściwości mechanicznych badanych kompozytów. Stabilność termiczna kompozytów jest porównywalna ze stabilnością czystego PA 6. **Słowa kluczowe:** minerały warstwowe, kompozyty polimerowe, modyfikacja chemiczna, mikroanaliza EDS.

INFLUENCE OF HALLOYSITE ON THE STRUCTURE, THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYAMIDE 6

Summary — Composites of modified halloysite and polyamide 6 (PA 6) have been synthesized by the thermoplastic processing method and their mechanical and thermal properties as well as structure studied. The layered mineral samples modified with ultrasound and then with gelatin (code-named HUŻ) were found to have a positive influence on the properties of the neat polymer. EDS microanalysis of the modified halloysite revealed the presence of carbon and nitrogen on its surface, an increase in its particle size as well as a decrease in the value of Zeta Potential (ζ). 3 and 5 wt.% of the modified layered mineral was used for filling the polymer. The thermal and mechanical properties as well as the structure of the obtained composites were studied by using TG, DSC and SEM analysis, respectively. SEM images of the brittle fracture of the composite surface revealed a uniform dispersion of the HUŻ filler species particles in the polymer matrix. The obtained composites exhibited enhanced mechanical properties and thermal stability was comparable to that of the virgin polymer.

Keywords: layered mineral, polymer composites, chemical modification, EDS microanalysis.

WPROWADZENIE

Od kilku lat utrzymuje się stały wzrost zapotrzebowania na tworzywa o coraz lepszych właściwościach. Napełniacze stosowano do fizycznej modyfikacji polimerów, praktycznie biorąc od początku istnienia przemysłu tworzyw polimerowych [1]. Głównym celem wprowadzania napełniaczy do polimerów jest poprawa charakterystyki mechanicznej, cieplnej i elektrycznej, zmniejszenie skurczu podczas utwardzania oraz ograniczenie kosztów produkcji [2, 3]. Kompozyty z ich udziałem uzyskują szeroką gamę bardzo korzystnych właściwości, napełniacze mogą jednak również pogarszać parametry przetwórcze polime-

ru, np.: zwiększać lepkość i gęstość, powodować wzrost adsorpcji wilgoci, pogarszać właściwości dielektryczne, a ponadto wpływać na zwiększenie zużycia urządzeń przetwórczych. Wiele lat prac naukowych dotyczących modyfikacji różnych rodzajów napełniaczy pozwoliło na otrzymanie materiałów niewykazujących wymienionych oddziaływań. Ich polepszone właściwości wynikają, m.in. z większego stopnia rozdrobnienia, odpowiedniej modyfikacji powierzchni oraz zwiększenia kompatybilności z polimerową matrycą. Na nowoczesnym rynku obserwuje się zapotrzebowanie na napełniacze wpływające na poprawę ściśle określonych właściwości, jednocześnie przeznaczone do napełniania szerokiej gamy polimerów.

Jednym z bardziej interesujących napełniaczy z grupy glinokrzemianów jest haloizyt — minerał o budowie

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: ewa.wierzbicka@ichp.pl

warstwowo-rurkowej, pochodzący z jednorodnych złóż kopalni Dunino-Polska, zaliczany do grupy glinokrzemianów zawierających dwuwarstwowe pakiety o typie budowy 1:1. Mineral ten składa się z tetraedrycznej warstwy tlenku krzemu i warstwy oktaedrycznej uwodnionego tlenku glinu [4, 5]. Haloizyt charakteryzuje się dużą porowatością i powierzchnią właściwą oraz dużą jonowymiennością. Specyficzna budowa krystalograficzna, zestaw wszystkich właściwości oraz wysoka czystość złoży, z którego jest wydobywany powodują, że mineral ten w prosty sposób można modyfikować zarówno mechanicznie, jak i chemicznie, przy użyciu bezodpadowych technologii, a następnie wykorzystać w wielu dziedzinach przemysłu i w ochronie środowiska. Na świecie haloizyt jest stosowany jako środek sorpcyjny pestycydów lub herbicydów, składnik kosmetyków, stabilizator pigmentów oraz w przemyśle farmaceutycznym jako substancja kontrolująca uwalnianie się aktywnych składników [6–11].

Jedną z ważniejszych metod wytwarzania kompozytów polimerowych, oprócz polimeryzacji monomeru w obecności napełniacza lub mieszania napełniacza z roztworem polimeru i następnego odparowania rozpuszczalnika, stanowi mieszanie polimeru z napełniaczem mineralnym w stanie stopionym. We wszystkich wymienionych procesach problemem jest połączenie hydrofilowego dodatku z hydrofobową matrycą polimerową. Pojawia się zatem konieczność modyfikacji właściwości powierzchniowych napełniaczy w celu zmniejszenia swobodnej energii powierzchniowej i nadania cech organofilowych. Polimery stosowane w charakterze matryc w kompozytach powinny określać pożądany kształt oraz właściwości wyrobów [12]. W ostatnim dziesięcioleciu nastąpił wyraźny rozwój technologii wytwarzania kompozytów na bazie termoplastów, wynikający z prostego przetwórstwa, łatwiejszego recyklingu oraz korzystnych parametrów użytkowych tych polimerów. Najszerzej stosowaną grupą polimerów termoplastycznych, wykorzystywaną w procesie otrzymywania kompozytów są poliamidy, najrzadziej natomiast – elastomery. Dobrym jakościowo kompozyt wykazujący efektywnie wykorzystane właściwości mechaniczne napełniacza, uzyskuje się wówczas, gdy występują mocne oddziaływania między polimerem a napełniaczem. Właściwości fizykochemiczne, postać, cena, a zwłaszcza przewidywana zawartość modyfikującego dodatku w kompozycie, w znacznym stopniu decydują o wyborze napełniacza.

Badania nad kompozytami polimerowymi z dodatkiem warstwowych glinokrzemianów zapoczątkowano we wczesnych latach 80. w laboratorium koncernu Toyota. Wykazano, że udział 4 % mas. napełniacza w matrycy poliamidu 6 wpływa na znaczny wzrost wartości modułu sprężystości (200 %) oraz lepszą wytrzymałość na rozciąganie i zginanie kompozytu. Wytworzone materiały charakteryzowały się również większą odpornością cieplną i zmniejszoną palnością [13, 14]. K. Hedicke-Hochstotter i współpr. [15] badali możliwość wykorzystania

natywnego (czystego) haloizytu do napełniania poliamidu 6. Otrzymane przez nich poliamidowe nanokompozyty zawierały 2–5 % mas. haloizytu. Efektywność modyfikacji PA 6 haloizytem oceniali metodą dynamicznej analizy mechanicznej (DMA), oznaczając moduł dynamiczny w funkcji temperatury jako istotny wyznacznik sztywności materiału. Poliamid napełniony 2-proc. dodatkiem haloizytu wykazywał większą wartość modułu dynamicznego (o ok. 10 %) w stosunku do czystego PA 6. Autorzy [15] oznaczali ponadto wytrzymałość na rozciąganie. Wykazali np., że dodatek 5 % mas. czystego haloizytu do stopionego poliamidu powoduje wzrost naprężenia przy zerwaniu o ok. 15 %, a modułu sprężystości przy rozciąganiu o ok. 20 % w stosunku do wartości odpowiadających niemodyfikowanemu PA 6.

Celem prezentowanej pracy było otrzymanie metodą wytłaczania termoplastycznych kompozytów poliamidu 6 z haloizytem, o korzystnych właściwościach mechanicznych i termicznych. Poprawę mieszalności organofilowego polimeru z hydrofilowym minerałem uzyskano w wyniku modyfikacji powierzchni haloizytu przy użyciu ultradźwięków oraz żelatyny. Badano zależność właściwości otrzymanych nowych materiałów kompozytowych od ich składu oraz cech strukturalnych i morfologicznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Poliamid 6 (Tarnamid PA 6, T-27, Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach S.A.) – granulatu o barwie naturalnej, masowy wskaźnik szybkości płynięcia $MFR_{230^{\circ}C/0,32\text{ kg}} = 2,8\text{ g}/10\text{ min}$, chłonność wody $_{23^{\circ}C/24\text{ h}} = 1,8\%$;

– haloizyt (Intermark) – mineral pochodzenia wulkanicznego o wzorze $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ i specyficznej budowie krystalicznej (ok. 30 % jego struktury stanowią sztywne, proste nanorurki krzemowe osadzone pomiędzy pakietami płytek minerału), proszek o barwie ciemnobrązowej, powierzchnia właściwa $S_{BET} = 60,9\text{ m}^2/\text{g}$, pojemność porów – $0,19\text{ cm}^3/\text{g}$, średnia średnica porów – $122,3\text{ \AA}$, pojemność kationowa $CEC = 55$;

– żelatyna spożywcza (typ A, Brodnickie Zakłady Żelatyny) – ciało stałe w postaci żółtych płatków, zawierające >85 % białka (kolagenu), <2 % popiołu, wilgotność <14 %, rozpuszczalna w ciepłej wodzie, punkt izoelektryczny przy pH 8–9.

Modyfikacja haloizytu

Proces modyfikacji haloizytu prowadzono dwuetapowo. Na pierwszym etapie pierwotny haloizyt poddawano wstępnej obróbce polegającej na oddziaływaniu ultradźwiękowego pola o mocy 250–350 W, w myjce ultradźwiękowej firmy Intersonic, w ciągu 2–3 h, w środowisku wody demineralizowanej.

W literaturze można znaleźć równanie oparte na jonowymienności glinokrzemianów warstwowych [16], służące do obliczenia ilości związku organicznego potrzebnej do modyfikacji określonej masy danego minerału.

$$X = \frac{CEC}{100} \cdot 50 \cdot \frac{M}{1000} \quad (1)$$

gdzie: X — ilość związku modyfikującego (g), CEC — pojemność kationowa charakterystyczna dla glinokrzemianu (55 w przypadku haloizytu), M — masa molowa związku modyfikującego (g/mol), 50 — przyjęta ilość glinokrzemianu (g).

Ze względu jednak na trudności z określeniem dokładnej masy molowej stosowanej przez nas żelatyny zrezygnowano z wykorzystania tego równania.

Po przeprowadzeniu licznych badań analitycznych i aplikacyjnych uzyskanych produktów modyfikacji haloizytu żelatyną stwierdzono, że najkorzystniejszy stosunek masowy modyfikującej żelatyny do haloizytu wynosi 1:2.

T a b e l a 1. Oznaczenia stosowanych napełniaczy

T a b l e 1. The applied fillers and their codenames

Symbol	Sposób modyfikacji
H	haloizyt niemodyfikowany
HU	haloizyt modyfikowany ultradźwiękami
HUŻ	haloizyt modyfikowany ultradźwiękami i powlekany żelatyną

Na drugim etapie modyfikacji poddany działaniu ultradźwięków haloizyt zmieszano z rozpuszczoną w 50 cm³ wody demineralizowanej żelatyną w stosunku 2:1, całość ogrzewano w temp. 80 ± 2 °C przez 2 h w środowisku wodnym, po czym odparowano wodę i z suchego produktu przy użyciu młynka kulowego wytworzono miątki proszek [17]. Oznaczenia używanych napełniaczy podano w tabeli 1.

Wytwarzanie kompozytów

Przed użyciem poliamid 6 suszono w suszarce próżniowej, w temp. 80 °C przez 48 h. Kompozycje polimerowe wytwarzano w mieszalniku typu Plasti-Corder firmy Brabender, w temp. 230 °C. Operację mieszania prowa-

T a b e l a 2. Oznaczenia i skład wytwarzanych kompozytów PA 6/napełniacz

T a b l e 2. Composition of the PA 6/filler composites and their codenames

Symbol próbki	Symbol napełniacza	Zawartość napełniacza, % mas.
PA 6	—	—
1	HU	3
2	HU	5
3	HUŻ	3
4	HUŻ	5

dzono do chwili ustabilizowania się poboru mocy. Badane układy polimerowe zawierały 3 lub 5 % mas. napełniacza w stosunku do masy kompozytu. Oznaczenia oraz skład kompozytów przedstawia tabela 2.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki do oceny właściwości mechanicznych oraz do badań mikroskopowych sporządzano metodą prasowania, przy użyciu prasy hydraulicznej firmy Labtech Engineering Co. LDT model LP-S-20-STD. Proces prowadzono w temp. 220–230 °C, w cyklu 6. minutowym, obejmującym: wstępne ogrzewanie — 2 min, docisk — 1 min, właściwe prasowanie — 1 min i chłodzenie — 2 min. Uzyskano płytki o grubości 1 lub 4 mm, z których następnie za pomocą elektrycznej gilotyny wycinano beleczki i wiosółka (typ 5B), o znormalizowanych wymiarach.

Kształtki do badań przechowywano w temperaturze 23 ± 1 °C i 50-proc. wilgotności względnej do nasycenia.

Metody badań

— Rozmiar cząstek oraz potencjał ZETA oznaczano metodą korelacyjnej spektroskopii fotonów (PCS) i rejestrowano za pomocą aparatu Malvern Instruments Ltd. UK Zeta Sizer. Aby zapewnić stałą siłę jonową, do pomiaru potencjału ZETA stosowano bufory firmy Crison.

— Strukturę powierzchni badanych napełniaczy analizowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) typu JSM-6490LV firmy JEOL. Dodatkowo wykonano mikroanalizę powierzchni napełniaczy metodą spektrometrii dyspersji promieniowania rentgenowskiego (EDS).

— Strukturę powierzchni przełomów kompozytów oceniano za pomocą wspomnianego mikroskopu (SEM). Analizowano morfologię kształtek złamanych w stanie kruchym, w atmosferze ciekłego azotu (przełomy kruche). Powierzchnie przełomów napyłano złotem.

— Stabilność termiczną oznaczano metodą analizy termogravimetrycznej (TGA) przy użyciu termowagi typu TGA Q50 V20.8 Bulid 34. Pomiary prowadzono w temp. 25–600 °C w atmosferze azotu, z szybkością ogrzewania 10 °C/min.

— Analizę termiczną, metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), wykonano wykorzystując aparat DSC Q 2000, szybkość ogrzewania i chłodzenia próbek wynosiła 20 °C/min. Próbki kompozytów przed pomiarem wygrzewano w temp. 80 °C. Temperaturę zeszklenia odczytano z termogramów w punkcie odpowiadającym połowie wartości zmiany ciepła właściwego (ΔC_p). Temperaturę topnienia (T_m) oraz krystalizacji (T_c) przyjmowano jako wartość odpowiadającą ekstremum danej przemiany [18]. Stopień krystaliczności (S_k) obliczono na podstawie zmian entalpii topnienia i zawartości napełniacza w kompozytach. Przyjęto, że ΔH_k dla PA 6 wynosi 188,6 J/g [19].

— Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu i zginaniu trójpunktowym oznaczano za pomo-

cą maszyny wytrzymałościowej Instron 3345, wg norm, odpowiednio, PN-EN ISO 527-2:1998 i PN-EN ISO 178:2006. Prędkość przesuwu trawersy wynosiła 5 mm/min w teście rozciągającym oraz 2 mm/min w teście zginającym. Za wynik przyjmowano średnią arytmetyczną z sześciu oznaczeń.

– Udarność z karbem wg Charpy'ego oceniono zgodnie z normą PN-EN ISO 179-2:2001 przy użyciu aparatu firmy Zwick.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Rozmiar cząstek i potencjał ZETA

Sonikacja jest bardzo skuteczną metodą frakcjonowania cząstek minerału w wyniku wywołanego ultradźwiękami zjawiska kawitacji. Pod wpływem działania fal pola ultradźwiękowego cząstki haloizytu są poddawane ściernianiu. Otrzymane w taki sposób bardzo drobne, obdarzone większym ładunkiem, cząstki minerału, łączą się ze sobą tworząc aglomeraty w roztworze wody demineralizowanej. Proces modyfikacji przy użyciu ultradźwięków sprzyja również tworzeniu w strukturze minerału defektów, stanowiących centra aktywności katalitycznej w sieci krystalicznej haloizytu.

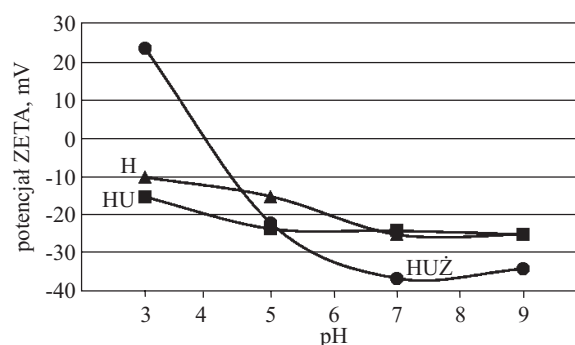
Wyznaczone wartości potencjału ZETA próbek haloizytu pozwalają na ocenę zdolności cząstek minerału do aglomeracji, im bowiem skłonność do aglomeracji cząstek jest mniejsza, tym wartość potencjału ZETA jest bardziej ujemna. Jest to bardzo ważna informacja z punktu widzenia metodyki wytwarzania napełniaczy. W tabeli 3 zestawiono rozmiary cząstek oraz potencjały ZETA, rysunek 1 przedstawia natomiast zmiany potencjału ZETA w funkcji pH, haloizytu niemodyfikowanego i modyfikowanego.

T a b e l a 3. Rozmiar cząstek i potencjał ZETA stosowanych napełniaczy

T a b l e 3. Particle size and Zeta potential (ζ) of the applied fillers

Symbol	Rozmiar cząstek, nm	Potencjał ZETA (pH = 7), mV
H	370–390	-25
HU	345–450	-23
HUŻ	650–940	-36

Modyfikacja haloizytu za pomocą ultradźwięków nie wywołuje dużych zmian potencjału ZETA, w istotnym stopniu wpływa natomiast na rodzaj uzyskanej dyspersji. Kolejny etap modyfikacji napełniacza, z zastosowaniem związku organicznego prawdopodobnie prowadzi do obrastania cząstek minerału żelatyną, sklejaną ich ze sobą i tworzenia dużych aglomeratów. Potwierdzeniem tego są zarejestrowane rozmiary cząstek napełniacza HUŻ.



Rys. 1. Zależność potencjału ZETA próbek stosowanych haloizytów od pH roztworu

Fig. 1. Influence of pH on Zeta potential of the applied halloysite fillers

Potencjał ZETA wszystkich rodzajów badanych napełniaczy ma wartość ujemną, w całym zakresie pH (por. rys. 1), jedynie w przypadku HUŻ, potencjał ZETA przybiera wartość dodatnią przy pH = 3, przy pH równym 4 zaobserwowano natomiast wystąpienie punktu izoelektrycznego. Różnice wartości potencjału ZETA próbek H, HU i HUŻ, przy tym samym pH, wynikają najprawdopodobniej z różnej struktury podwójnej warstwy elektrycznej uformowanej wokół cząstek minerału. Bardzo mała wartość potencjału ZETA (-36 mV) haloizytu modyfikowanego żelatyną, w środowisku o pH = 7–9 sugeruje, że w takich warunkach żelatyna efektywniej osadza się na powierzchni ziarna haloizytu, w miejscach występowania defektów w jego sieci krystalograficznej, powstałych na skutek działania fal pola ultradźwiękowego.

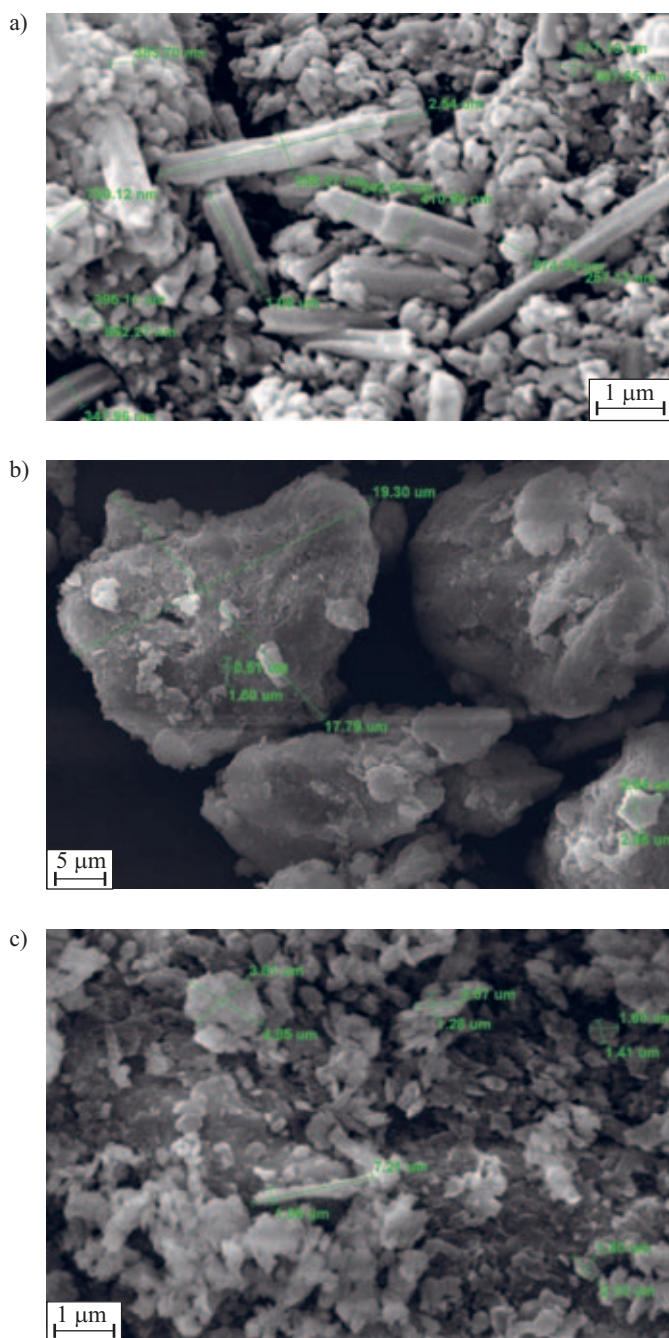
Analiza mikroskopowa stosowanych napełniaczy

Mikrofotografie SEM (rys. 2) i mikroanaliza EDS (rys. 3) potwierdzają efekt modyfikacji haloizytu. Widmo EDS (rys. 3) obrazuje piki charakterystyczne dla pierwiastków obecnych na powierzchni badanej próbki. Dla porównania, na widmo EDS napełniacza HUŻ (linia niebieska) nałożono widmo EDS niemodyfikowanego haloizytu (linia czerwona). Na powierzchni haloizytu modyfikowanego żelatyną stwierdzono obecność węgla oraz azotu, których brak na powierzchni pierwotnego haloizytu.

Badania strukturalne kompozytów

Metodą skaningowej mikroskopii elektronowej zbadano strukturę nadcząsteczkową kompozytów PA 6 z modyfikowanym haloizytem HU lub HUŻ (rys. 4). Oceniono stopień zdyspergowania zastosowanych napełniaczy oraz charakter uzyskanych przełomów.

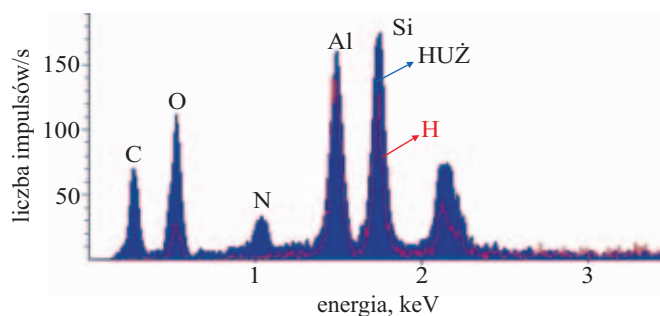
W każdym sporządzonym kompozycie uzyskano strukturę heterofazową z widocznymi na powierzchni przełomów cząstkami napełniacza o zróżnicowanych wymiarach, od nano- do mikrocząstek. Na mikrofotografiach kompozytu PA 6/HUŻ można zauważyć duże sku-



Rys. 2. Fotografia SEM: a) niemodyfikowanego haloizytu, b) i c) haloizytu modyfikowanego żelatyną; powiększenie: a) 22 000×, b) 3 500×, c) 20 000×

Fig. 2. SEM images of: a) unmodified halloysite, b) and c) halloysite modified with gelatin; magnification: a) 22 000×, b) 3 500×, c) 20 000×

piska cząstek napełniacza w matrycy polimerowej oraz nierównomierne ich rozmieszczenie. Granica faz pomiędzy napełniaczem, a polimerem jest rozmyta, co świadczy o dyfuzji składników w tym obszarze i potwierdza bardzo mocne ich wzajemne oddziaływania. Obecne na powierzchni haloizytu ugrupowania zawierające azot (co potwierdziła mikroanaliza EDS), mogą korzystnie oddziaływać z matrycą poliamidową, dzięki temu usztywnia się struktura badanego materiału.



Rys. 3. Widmo EDS haloizytu: niemodyfikowanego i modyfikowanego żelatyną

Fig. 3. EDS spectra of unmodified halloysite and modified with gelatin

Właściwości cieplne kompozytów

Poliamid 6 jest zaliczany do grupy polimerów semi-kryształicznych, w przypadku których metodyka wytwarzania oraz historia termiczna próbki mają istotny wpływ na ruchliwość makrocząstek w fazie amorficznej, nukleację i wzrost kryształitów, a w związku z tym również na właściwości cieplne tych materiałów. Termogramy DSC zarejestrowane podczas pierwszego i drugiego grzania próbek kompozytów PA 6 z modyfikowanym haloizytem przedstawiają rys. 5 i 6, charakterystyczne wartości wyznaczone na podstawie krzywych — tabela 4.

T a b e l a 4. Oznaczone metodą DSC właściwości cieplne kompozytów PA 6/haloizyt, o różnym udziale napełniacza (oznaczenia próbek por. tabela 2)^{*)}

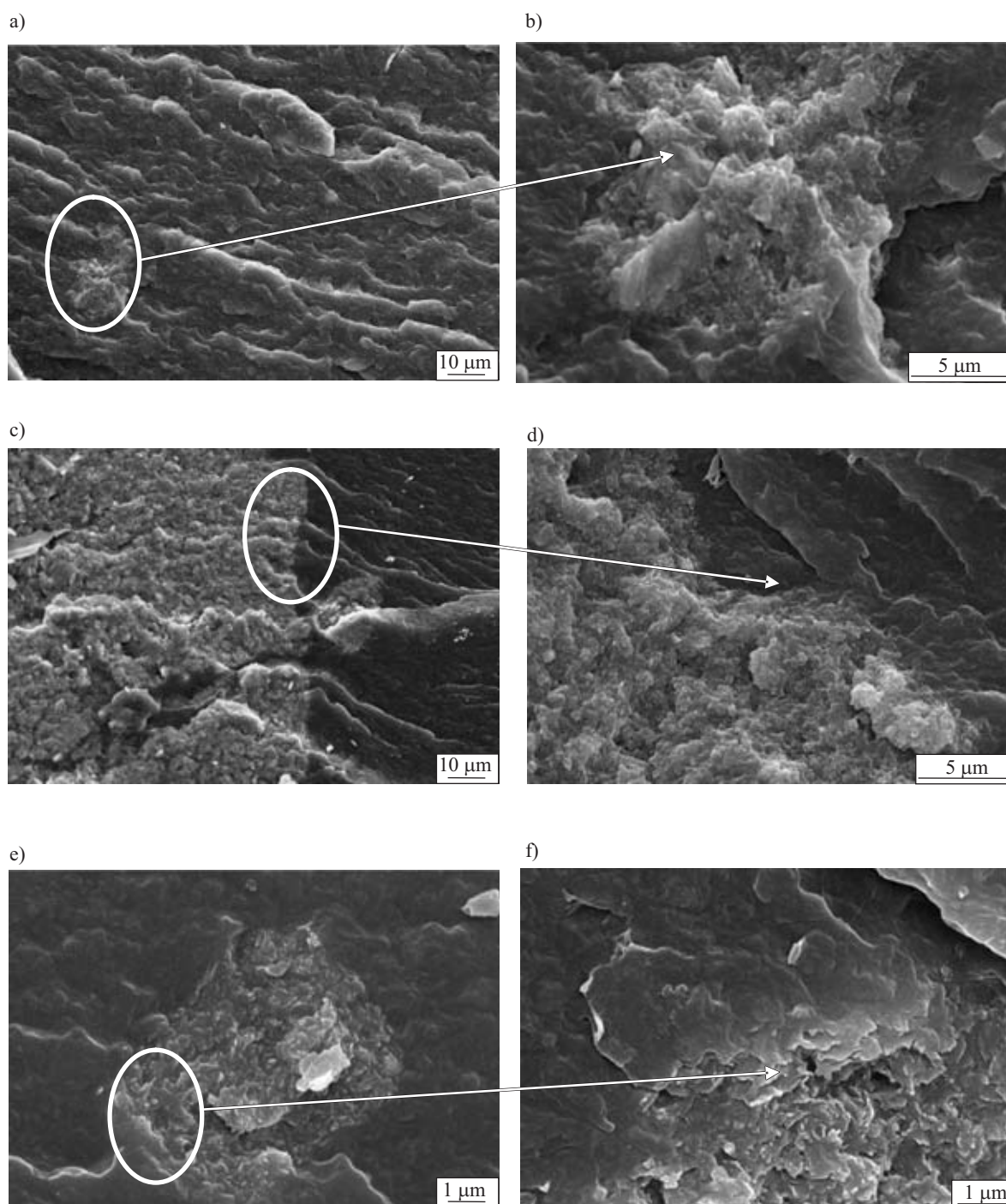
T a b l e 4. Thermal properties of the PA 6/halloysite composites as determined by DSC method (sample codenames as in Table 2)

Symbol próbki	ΔH_m , J/g	T_m^{**} , °C	ΔH_c , J/g	T_c , °C	S_k , %	T_g , °C
PA 6	57,9	222,4	65,1	186,2	30,7	54
1	62,5	221,9	66,0	186,9	34,0	53
3	44,6	221,9	61,9	185,0	24,0	49
4	42,5	221,8	60,2	185,4	23,0	50

^{*)} ΔH_m — entalpia topnienia, T_m — temperatura topnienia, ΔH_c — entalpia krystalizacji, T_c — temperatura krystalizacji, S_k — stopień krystaliczności, T_g — temperatura zeszklenia.

^{**)} Główny efekt.

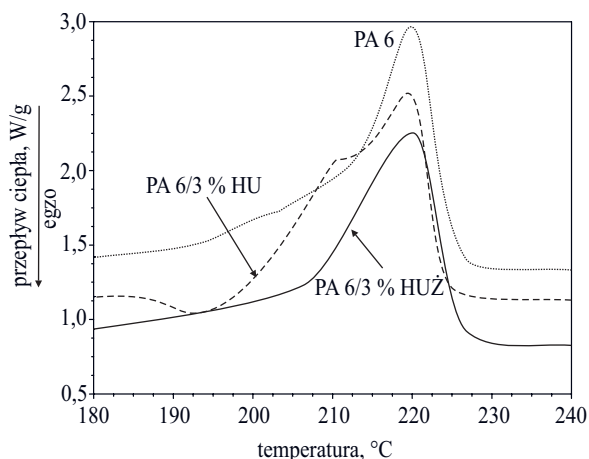
Konfiguracja wiązań wodorowych powstających pomiędzy grupami amidowymi sąsiednich makrocząstek ma bardzo istotny wpływ na strukturę krystaliczną PA 6. Analizując krystaliczność tego polimeru należy wziąć pod uwagę polimorfizm krystalograficzny, czyli zdolność do tworzenia różnych odmian sieci przestrzennej. PA 6 może krystalizować w dwóch postaciach krystalograficznych, różniących się stopniem i doskonałością uporządkowania: termodynamicznie bardziej stabilnej,



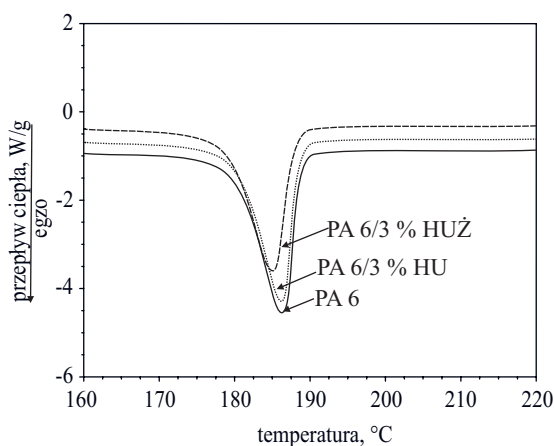
Rys. 4. Fotografia SEM: a) i b) PA 6 modyfikowany 3 % mas. HU, c)–f) PA 6 modyfikowany 3 % mas. HUŻ
 Fig. 4. SEM images of polyamide 6 composites with: a) and b) 3 wt. % of HU, c)– f) 3 wt. of HUŻ

jednoskośnej postaci α oraz mniej stabilnej, pseudoheksagonalnej postaci γ [20]. W literaturze szeroko dyskutowano problem wpływu różnego rodzaju napełniaczy na fazę krystaliczną PA 6 [21, 22]. Handge i inni [20] badali wpływ ciężaru cząsteczkowego poliamidu na właściwości termiczne, mechaniczne i reologiczne kompozytu PA 6/haloizyt. Zaobserwowali oni, że dodatek natywnego haloizytu w ilości 0,1–5 % mas. przyspiesza krystalizację postaci γ , ale tylko w przypadku poliamidu o mniejszym ciężarze cząsteczkowym. Poza tym wykazali oni brak wpływu haloizytu na wartości temperatury zeszkle-

nia, topnienia i krystalizacji PA 6. Nasze badania potwierdziły, że na krzywych DSC są widoczne dwa piki, odpowiadające topnieniu krystalitów postaci α i γ . Temperatura topnienia krystalitów postaci α wszystkich próbek jest zbliżona i wynosi ok. 222 °C, tak więc dodatek modyfikowanego haloizytu nie wpływa w istotnym stopniu na przyspieszenie krystalizacji tej postaci krystalograficznej. Możemy natomiast zaobserwować wpływ napełniacza HU na tworzenie się krystalitów γ w poliamidzie 6. Cząstki napełniacza działają tu prawdopodobnie jako zarodki krystalizacji. Efektem tego działania

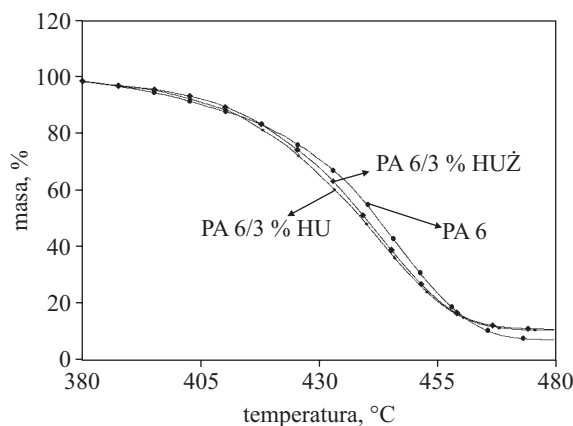


Rys. 5. Krzywe topnienia PA 6 i jego kompozytów
Fig. 5. Melting curves of PA 6 and the obtained PA 6 composites



Rys. 6. Krzywe krystalizacji PA 6 i wytworzonych kompozytów PA 6/haloizyt
Fig. 6. Crystallization curves of PA 6 and the obtained PA 6 composites

jest wyraźne przegięcie na krzywej topnienia w temp. ok. 211 °C, którego brak na krzywej termicznej kompozytu zawierającego napełniacz HUŻ (rys. 5). Topnienie krystalitów postaci γ , w czystym PA 6, jest obserwowane jako niewielkie przegięcie krzywej topnienia w temp. ok. 207 °C. Prashantha i współpr. [23] także badali właściwości cieplne nanokompozytów PA 6/haloizyt i stwierdzili, że dodatek natywnego haloizytu do poliamidu powoduje przyspieszenie nukleacji i wpływa korzystnie na zwiększenie udziału fazy krystalicznej w polimerze. Termogramy wszystkich próbek zarejestrowane podczas chłodzenia (rys. 6) były identyczne — pik krystalizacji występował w temp. 186 ± 1 °C. Na podstawie badań DSC wyznaczono stopień krystaliczności [24] (por. tabela 4). Poliamidy napełniane cząstkami HUŻ mają niższy stopień krystaliczności niż niemodyfikowany PA 6. Nie stwierdzono przy tym istotnego wpływu zawartości napełniacza na stopień krystaliczności. Należy przypuszczać, że cząstki modyfikowanego haloizytu utrudniają dyfuzję segmentów makrocząsteczek do rosnących krys-



Rys. 7. Termogramy TG kompozytów PA 6/haloizyt
Fig. 7. TG profiles of the PA 6/halloysite composites

talitów, w efekcie tworzy się mniejsza ilość fazy krystalicznej. Tradycyjne napełniacze wprowadzane do polimerów, zazwyczaj ulegają zdyspergowaniu w fazie amorficznej, co nie pozostaje bez wpływu na temperaturę zeszklenia tych obszarów. Podobnie powinien zachowywać się haloizyt. Badania wykazały, że rzeczywiście PA 6 napełniany HUŻ ma niższą temperaturę zeszklenia (T_g) niż niemodyfikowany PA 6, a różnica wartości T_g jest zależna od stężenia napełniacza (tabela 4).

T a b e l a 5. Termiczne właściwości kompozytów PA 6/haloizyt (oznaczenia próbek por. tabela 2)

T a b l e 5. Thermal properties of PA 6/halloysite composites (sample codenames as in Table 2)

Symbol próbki	TG			Całkowity ubytek masy, %
	T_5 , °C	T_{10} , °C	$T_{maks.}$, °C	
PA 6	370	393	441	99,9
1	372	397	442	97,2
3	368	397	442	97,6
4	369	398	443	96,9

Rysunek 7 przedstawia krzywe termogravimetryczne PA 6 i jego kompozytów z udziałem modyfikowanego haloizytu. Badania TGA wykazały, że kompozyty te, niezależnie od rodzaju użytego napełniacza mają do temp. ok. 300 °C, podobną odporność termiczną, dopiero powyżej tej wartości następuje rozkład termiczny badanych próbek. Degradacja termiczna produktu zawierającego 3 % mas. napełniacza, prowadząca do ubytku masy 5 i 10 % mas. zachodzi w temperaturze, odpowiednio, 372 i 397 °C (HU) oraz 368 i 397 °C (HUŻ) (tabela 5). Analizując rejestrowane ubytki masy można zauważyć dużą różnicę wartości pozostałej masy odpowiadającą polimerowi niemodyfikowanemu (0,05 %) i modyfikowanemu (3,1 %) (por. tabela 5), wynikającą z obecności związków organicznych w produkcie. Zasadniczym czynnikiem wpływającym na zachowanie się kompozytów w warun-

kach degradacji pirolitycznej jest, oprócz budowy chemicznej związku organicznego zastosowanego do modyfikacji haloizytu i jego stabilności termicznej, struktura otrzymanego kompozytu. W wytwarzanych kompozytach, degradację termiczną mógł przyspieszyć proces degradacji żelatyny, co przejawiało się obniżeniem początkowej temperatury degradacji termicznej w stosunku do temperatury rozkładu czystego PA 6.

Właściwości mechaniczne kompozytów

W tabeli 6 przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych poliamidu 6 i wytworzonych kompozytów PA 6/haloizyt. Uzyskane wartości potwierdzają istotny wpływ rodzaju napełniacza na wytrzymałość PA 6, jego zawartość w kompozycie nie ma natomiast większego znaczenia. Zgodnie z oczekiwaniami stwierdzono, że

aglomeratów cząstek napełniacza. Na granicy tych aglomeratów występuje znaczna koncentracja naprężeń i pod wpływem naprężeń zewnętrznych następuje przedwczesne zniszczenie materiału. Takie zjawisko jest typowe dla tworzyw polimerowych modyfikowanych dodatkiem napełniacza proszkowego, ale także dla wielu nanokompozytów, które są bardziej sztywne, kruche i wyraźnie mniej ciągliwe niż niemodyfikowana matryca polimerowa.

PODSUMOWANIE

Napełnianie poliamidu 6 modyfikowanymi żelatyną cząstkami haloizytu umożliwia zwiększenie wytrzymałości materiału polimerowego na rozciąganie oraz modułów sprężystości. Badania mikrostruktury wytworzonych kompozytów PA 6/haloizyt potwierdziły ich hete-

T a b e l a 6. Mechaniczne właściwości kompozytów PA 6/haloizyt (oznaczenia próbek por. tabela 2)

T a b l e 6. Mechanical properties of PA 6/halloysite composites (sample codenames as in Table 2)

Symbol próbki	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Moduł Younga MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Wytrzymałość przy zginaniu MPa	Moduł sprężystości przy zginaniu MPa	Udarowość z karbem wg Charpy'ego kJ/m ²
PA 6	57,0 ± 4,5	1284 ± 12	147,0 ± 2,0	61,0 ± 6,1	3030 ± 10	7,5 ± 2,1
1	43,0 ± 4,0	1485 ± 14	76,0 ± 1,2	63,0 ± 5,8	3129 ± 13	6,5 ± 2,5
2	42,0 ± 3,5	1442 ± 10	69,0 ± 2,4	56,0 ± 7,0	3126 ± 11	6,3 ± 2,0
3	73,0 ± 3,9	1592 ± 11	96,0 ± 1,9	74,0 ± 5,4	3190 ± 9	6,5 ± 1,0
4	75,0 ± 4,2	1517 ± 16	74,0 ± 2,3	68,0 ± 6,2	3146 ± 12	5,7 ± 1,5

największe wartości modułu sprężystości przy rozciąganiu i zginaniu oraz wytrzymałości na rozciąganie i zginanie osiągają kompozyty PA 6/HUŻ. Wprowadzenie 3 % mas. zmodyfikowanego haloizytu do poliamidu 6 spowodowało zwiększenie modułu sprężystości przy rozciąganiu o 24 % (HUŻ) i 15 % (HU), modułu sprężystości przy zginaniu zaś o 5 % (HUŻ). Jednocześnie wytrzymałość na rozciąganie kompozytów PA 6/HUŻ wzrosła o ponad 28 %, a wytrzymałość na zginanie o 21 %. Uważa się, że zmiany wartości modułów obrazują stopień zdyspergowania napełniacza w kompozycie, uzyskana poprawa wytrzymałości na rozciąganie może mieć natomiast związek z siłą oddziaływań międzyfazowych [25].

Warunkiem uzyskania dobrej odporności polimerów na obciążenie udarowe jest zdolność materiału do płynięcia na zimno w warunkach występowania dużych szybkości odkształcenia [26]. Analiza wydłużenia względnego przy zerwaniu potwierdza większą kruchość kompozytów poliamidowych niż nienapełnionego PA 6. Wykazano, że kompozyty z dodatkiem HU i HUŻ charakteryzują się także mniejszą udarowością z karbem niż niemodyfikowany poliamid. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [18, 27], istotnym czynnikiem powodującym wzrost kruchości kompozytów, oprócz degradacji makrocząsteczek podczas mieszania w stopie, jest obecność

rofazową strukturę z dobrymi oddziaływaniami na granicy polimer/napełniacz.

Stwierdzono podobną stabilność termiczną uzyskanych kompozytów i niemodyfikowanego PA 6. Nukleujący efekt cząstek haloizytu modyfikowanego ultradźwiękami potwierdziły wartości temperatury i entalpii topnienia kompozytów oraz wzrost wartości stopnia krystaliczności. Najkorzystniejsze właściwości wykazywał kompozyt PA 6 z zawartością 3 % mas. modyfikowanego haloizytu.

LITERATURA

1. Malesa M.: *Elastomery* 2004, 8, 3, 12.
2. Keler K., Jurkowski B., Mencil K.: *Polimery* 2005, 50, 449.
3. Mucha M., Marszałek J., Fidrych A.: *Polymer* 2000, 41(11), 4137.
4. Sarbak Z.: *LAB Laboratorium, Aparatura, Badania* 2005, 10(3), 9.
5. Sarbak Z.: *LAB Laboratorium, Aparatura, Badania* 2005, 10(2), 16.
6. Baskaran S., Bolan N., Rahman A., Tillman R.: *New Zealand J. Agric. Res.* 1996, 39, 297.
7. Theng B. K. G., Wells N.: *Appl. Clay Sci.* 1995, 9(5), 321.
8. Price R. R., Gabert B. P., Lvov Y.: *J. Microencapsulation* 2001, 18, 713.

9. Levis S. R., Deasy P. B.: *Int. J. Pharm.* 2003, **253**, 145.
10. Kelly H. M., Deasy P. B., Ziaka E., Claffey N.: *Int. J. Pharm.* 2004, **274**, 167.
11. Byrne R. S., Deasy P. B.: *J. Microencapsulation* 2005, **22**, 423.
12. Boczkowska A.: „Kompozyty”, Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003, str. 45.
13. Usuki A., Kawasumi M., Fukushima Y.: *J. Mater. Res.* 1993, **8**(5), 1179.
14. Dabrowski F., Bourbigot S., Delobel R., Bras M.: *Eur. Polym. J.* 2000, **36**(2), 273.
15. Hedicke-Hochstotter K.: *Compos. Sci. Technol.* 2009, **69**, 330.
16. Mandalia T., Bergaya F.: *J. Phys. Chem. Solids* 2006, **67**, 836.
17. *Zgłosz. pat. pol.* 390 410 (2010).
18. Jeziórska R.: *Polimery* 2009, **54**, 647.
19. Galina H.: „Fizykochemia polimerów”, Oficyna wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1998, str. 180.
20. Handge U., Hedicke-Hochstotter K., Altstadt V.: *Polymer* 2010, **51**, 2690.
21. Guo B., Zou Q., Lei Y., Du M., Liu M.: *Thermochim. Acta* 2009, **484**, 48.
22. Guo B., Zou Q., Lei Y.: *Polymer J.* 2009, **41**, 835.
23. Prashantha K., Schmitt H., Lacrampe M. F., Krawczak P.: *Compos. Sci. Technol.* 2011, **71**, 1859.
24. Wunderlich B.: „Thermal Analysis”, Academic Press, New York 1990.
25. Fornes T. D., Yoon P. J., Hunter D. L., Keskkula H., Paul D. R.: *Polymer* 2002, **43**, 5910.
26. Kelar K.: *Polimery* 2006, **51**, 415.
27. He Ch., Liu T., Tjiu W. Ch., Sue H. J., Yee A. F.: *Macromolecules* 2008, **41**, 193.

Otrzymano 19 XII 2011 r.

Nanocomposites

We would like to cordially invite you to the MoDeSt Workshop “Nanocomposites” which will be organized by the Industrial Chemistry Research Institute (ICRI) in Warsaw, Poland.

Topics

Nanostructures, Nanocomposites, Bionanocomposites:

- Properties, Processing, Applications
- Ageing, Degradation, Biodegradation
- Stabilization
- Recycling & Reuse

www.ichp.pl/MoDeSt2013

MoDeSt Workshop 2013

Warsaw, Poland • September 8–10, 2013



We look forward to seeing you
in Warsaw!