MECHANIKA
CZASOPISMO TECHNICZNE
TECHNICAL TRANSACTIONS
MECHANICS
WYDAWNICTWO POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ
9-M/2012
ZESZYT 26
ROK 109
ISSUE 26
YEAR 109

TOMASZ M. MAJKA, KRZYSZTOF PIELICHOWSKI,
AGNIESZKA LESZCZYŃSKA*

WPŁYW CHŁONNOŚCI PŁYNÓW EKSPLOATACYJNYCH STOSOWANYCH W MOTORYZACJI PRZEZ KOMPOZYTY PA-6/MMT NA ICH WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE

THE INFLUENCE OF ABSORPTION OF FLUIDS USED IN THR AUTOMOTIVE INDUSTRY BY THE PA-6/MMT COMPOSITES ON ITS MECHANICAL PROPERTIES

Streszczenie

Ze względu na potencjalny obszar zastosowań nanokompozytów poliamidowych w przemyśle motoryzacyjnym w ramach niniejszego artykułu określono górną granicę chłonności wody demineralizowanej, płynu do chłodnic, płynu do spryskiwaczy, płynu hamulcowego, benzyny bezołowiowej oraz 15% roztworu soli drogowej, dla nanokompozytu poliamid-6 z 3% (m/m) zawartością montmorylonitu (PA-6/MMT). Uzyskane wyniki porównano z wartościami otrzymanymi dla poliamidu-6. W pracy przedstawiono również wpływ długotrwałego działania każdego płynu na właściwości wytrzymałościowe zarówno nanokompozytów PA-6/MMT, jak i czystej matrycy poliamidowej.

Słowa kluczowe: poliamid, montmorylonit, nanokompozyt

Abstract

A potential range of applications of polyamide nanocomposites is in the automotive industry. Therefore, in the present work, the upper limit of absorption of demineralized water, antifreeze, washer fluid, brake fluid, gasoline and 15 wt% salt solution for roads, in polyamide-6 nanocomposite with 3 wt% content of montmorillonite (PA-6/MMT), was determined. The results were compared to the values obtained for the nylon-6. The study also showed the effect of long-term action of any fluid on the mechanical properties of both PA-6/MMT nanocomposites and pure polyamide matrix.

Keywords: polyamide, montmorillonite, nanocomposite

* Mgr inż. Tomasz M. Majka, prof. dr hab. inż. Krzysztof Pielichowski, dr inż. Agnieszka Leszczyńska, Katedra Chemii i Technologii Polimerów, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Nanokompozytami polimerowymi można określić materiały, w których fazę ciągłą (matrycę) stanowi polimer, natomiast fazę rozproszoną (zdyspergowaną) – nanonapełniacz, charakteryzujący się co najmniej jednym wymiarem w skali nanometrycznej. W prowadzonych dotychczas badaniach nad nanokompozytami polimerowymi zastosowano jako matrycę polimerową większość znanych termoplastycznych związków wielkocząsteczkowych [1–3]. Wśród tych matryc istnieje wąska grupa polimerów odznaczająca się wyższą wytrzymałością mechaniczną, zwanych polimerami inżynierskimi. Są nimi polipropylen, poliwęglan, poliamid, poli(metakrylan metylu), a także polioksymetylen. Te związki chemiczne są stosowane do wytwarzania bardzo wyszukanych aplikacji i konstrukcji przemysłowych [3–4]. Natomiast stosowane napełniacze można podzielić pod względem budowy na następujące trzy grupy [4]:

– nanonapełniacze jednowymiarowe (1D) – nanowłókna lub nanorurki węglowe,
– nanonapełniacze dwuwymiarowe (2D) – krzemiany warstwowe, grafeny,
– nanonapełniacze trójwymiarowe (3D) – sadza, krzemionka, tlenki metali.

W nanotechnologii polimerów szeroko badany, a także stosowany w praktyce jako nanonapełniacz jest montmorylonit (MMT), będący przedstawicielem krzemianów warstwowych, skał występujących również w Polsce. Montmorylonit jest zbudowany z pakietów warstw o trójwarstwowej strukturze krystalograficznej typu 2:1, zawierającej jedną warstwę oktaedryczną zamkniętą między dwiema warstwami tetraedrycznymi. Ładunek warstw MMT jest ujemny i równoważony kationami znajdującymi się pomiędzy warstwami [4–7]. Grubość warstwy pakietowej wynosi około 1 nm. Ważnym zabiegiem technologicznym jest organofilizacja powierzchni warstw glinokrzemianu, mająca na celu rozsunięcie warstw oraz zwiększenie stopnia hydrofobowości powierzchni MMT. W tym celu stosuje się głównie kationy organiczne np. czwartorzędowe sole amoniowe [8–9]. Tak przygotowany montmorylonit może służyć jako odpowiedni składnik do wytwarzania nanokompozytów polimerowych następującymi metodami [4–9]:

– dyspergowanie i adsorpcja – modyfikowany montmorylonit dysperguje się w rozpuszczalniku, w którym także rozpuszcza się polimer. W środowisku rozpuszczalnika nanonapełniacz ulega procesom interkalacji (wprowadzenie substancji organicznej pomiędzy warstwy pakietów) i/lub eksfoliacji (całkowita utrata struktury warstwowej, a płytki nanonapełniacza zostają rozseparowane łańcuchami polimeru), natomiast związek wielkocząsteczkowy lokuje się na powierzchni oraz wnika w przestrzenie międzypakietowe glinokrzemianu. W następnym etapie zachodzi odparowanie rozpuszczalnika i wytworzenie nanokompozytu polimer/montmorylonit;
– polimeryzacja interkalacyjna *in situ* – zmodyfikowany montmorylonit dysperguje się w ciekłym monomerze lub prepolimerze, a następnie przeprowadza się polimeryzację monomeru lub przedłużenie łańcucha prepolimeru. Stosowane inicjatory lub katalizatory także dyfundują do przestrzeni międzywarstwowych i tam inicjują, a następnie przyspieszają proces polimeryzacji *in situ*;
– interkalacja w stanie stopionym – w tej metodzie zmodyfikowany montmorylonit dysperguje się w gorącym stopie polimeru w warunkach przetwórstwa. Pod wpływem sił ścinających i temperatury następuje interkalacja i/lub eksfoliacja warstw montmorylonitu w matrycy polimeru termoplastycznego. Proces realizuje się w wytłaczarce dwuślimakowej, która zapewnia odpowiednie parametry ujednorodnienia i transportu składników kompozycji.

Najbardziej rozpowszechnioną i najprostszą metodą otrzymywania nanokompozytów polimerowych jest ostatnia z prezentowanych technik – interkalacja w stanie stopionym [6, 8, 9]. Korzystając z tej metody w Laboratorium Przetwórstwa Nanomateriałów Polimerowych w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów Politechniki Krakowskiej, otrzymano wiele nanokompozytów polimerów inżynierskich, m.in. polipropylenu i polioksymetylenu. Obecne prace dotyczą polepszenia właściwości fizykochemicznych w tym wytrzymałości mechanicznych i efektu barierowego nanokompozytów poliamidowych z montmorylonitem.

2. Charakterystyka surowców

Poliamid-6 (PA-6) o nazwie handlowej Tarnamid® T30 zakupiono w Zakładach Azotowych w Tarnowie – Mościcach S.A.

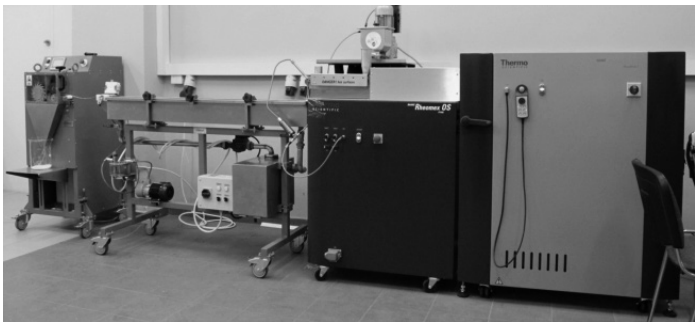
Montmorylonit o nazwie handlowej Dellite® 72T został dostarczony przez firmę Laviosa Chimica Mineraria S.p.A. Ta odmiana montmorylonitu modyfikowana jest komercyjnie solą dimetyloamoniową zawierającą dwa długie łańcuchy węglowodorowe.

Do badania chłonności wykorzystano kilka stosowanych powszechnie w motoryzacji cieczy, tj.:

- wodę demineralizowaną – zakupioną w firmie FENIKS Sp. z o.o.;
- płyn do chłodnicy – PETRYGO Q – producent Polski Koncern Naftowy ORLEN S.A.;
- płyn do spryskiwaczy – zakupiony w firmie FENIKS Sp. z o.o.;
- płyn hamulcowy – o nazwie handlowej LOTOS DOT-4;
- benzynę – Benzyna BP 95 zakupiona na stacji paliw BP;
- 15% roztwór soli drogowej w wodzie demineralizowanej – sól drogowa dostarczona z Kopalni Soli KŁODAWA S.A.

3. Charakterystyka maszyn przetwórczych, urządzeń i aparatów pomiarowych

Do sporządzania nanokompozytów polimerowych wykorzystano mini linię technologiczną (rys. 1), w skład której wchodzi: współbieżna wytłaczarka dwuślimakowa Rheomex PTW 16/25 XL firmy HAAKE Thermo Scientific, wanna chłodząca oraz granulator ZAMAK G-16/325. Suszenie i kondycjonowanie materiałów przeprowadzono w suszarce próżniowej Horyzont Spt 200, zaopatrzonej w pompę próżniową Vacuum pump WT-6A osiągającą próżnię maksymalną 10 Pa. Wszystkie materiały do badań w postaci belek, zostały wykonane za pomocą laboratoryjnej wtryskarki tłokowej ZAMAK WT 12 ZMK/102/09.



Rys. 1. Linia do produkcji granulatu

Fig. 1. The pellets production line

4. Metoda sporządzania nanokompozytów poliamid-6/montmorylonit

Przed przystąpieniem do sporządzania nanokompozytów surowce zostały wysuszone w laboratoryjnej suszarce próżniowej. Poliamid suszono w temperaturze 80°C w czasie 3 godzin. Montmorylonit suszono w temperaturze 150°C również w czasie 3 godzin. W obu przypadkach suszenie odbywało się w próżni 0,8 kG/cm^2. Po wysuszeniu surowców wykonano przedmieszki poliamidu-6 z 3% (m/m) dodatkiem montmorylonitu.

Nanokompozyty zostały wykonane metodą interkalacji w stopie przy użyciu mini linii technologicznej. Dla porównania wytłoczono również czystą matrycę poliamidową.

Otrzymany granulat ponownie wysuszono w laboratoryjnej suszarce próżniowej w temperaturze 80°C w czasie 2 godzin i pozostawiono w próżni 0,8 kG/cm^2 do uzyskania przez granulat temperatury pokojowej.

5. Metody badań

W prezentowanym artykule wykonano pomiary zmian masy próbek czystej matrycy poliamidowej oraz próbek nanokompozytów poliamidowych z 3% udziałem masowym modyfikowanego komercyjnie montmorylonitu. Próbki umieszczono w naczyniach wypełnionych 1 litrem danej cieczy stosowanej w motoryzacji i moczono przez okres blisko 164 dni. Po tym okresie wszystkie próbki poddano badaniu wytrzymałości na zginanie, a otrzymane wyniki porównano z wynikami próbek wzorcowych.

6. Dyskusja wyników

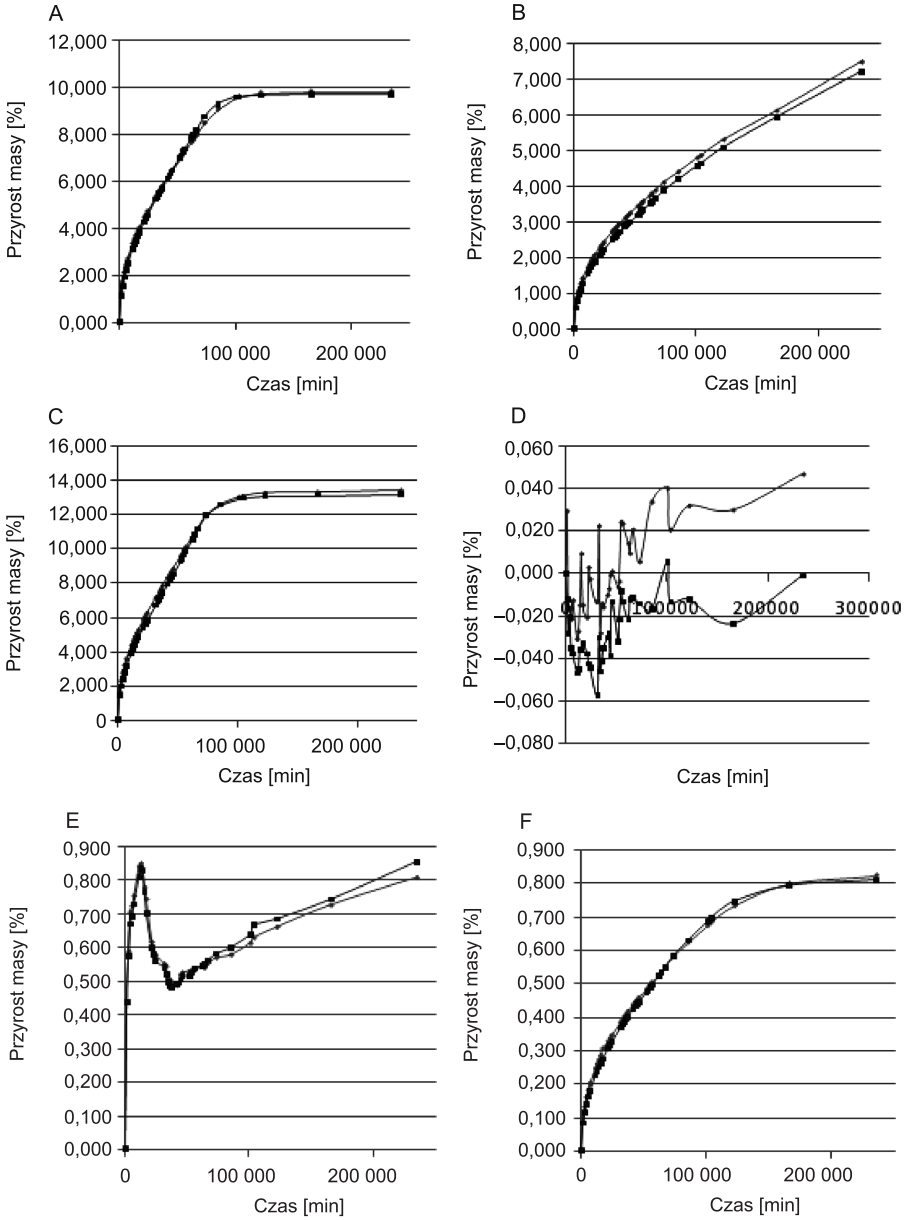
Wyniki przeprowadzonych badań (rys. 2) pokazują jednoznacznie, że próbki moczone w wodzie demineralizowanej osiągnęły maksimum chłonności po 84 dniach, a masa belek wzrosła o 9,8% dla poliamidu-6 i 9,7% dla nanokompozytu. Dla próbek moczonych w 15% (m/m) roztworze soli drogowej otrzymano wyniki zbliżone do wyników czystej wody demineralizowanej. Jednak osiągnięcie tego maksimum nastąpiło dopiero po 164 dniach prowa-

dzenia badań. Maksimum chłonności dla materiałów moczonych w płynie do chłodnicy nie zostało osiągnięte. Z wykresów wynika nadal tendencja wzrostowa, a masa badanych materiałów w 164 dniu była większa o 7,5% dla belek z PA-6 i 7,2% dla belek nanokompozytu od ich masy pierwotnej.

Największą chłonność uzyskano dla zimowego płynu do spryskiwaczy. Tutaj wartości maksymalne chłonności wyniosły po 84 dniach 13,3% dla czystej matrycy i 13,1% w przypadku nanokompozytu poliamidowego. Niską chłonność zaobserwowano dla próbek moczonych w benzynie. Maksymalna wartość uzyskana w ciągu 164 dni wykonywania badania równa jest 0,8% zarówno dla PA-6, jak i dla PA-6/MMT. Najciekawszy wynik uzyskano dla materiałów moczonych w płynie hamulcowym. Próbki badane w ogóle nie chłonęły płynu, a ich wartości maksymalne chłonności wynosiły zaledwie 0,047% po 164 dniach.

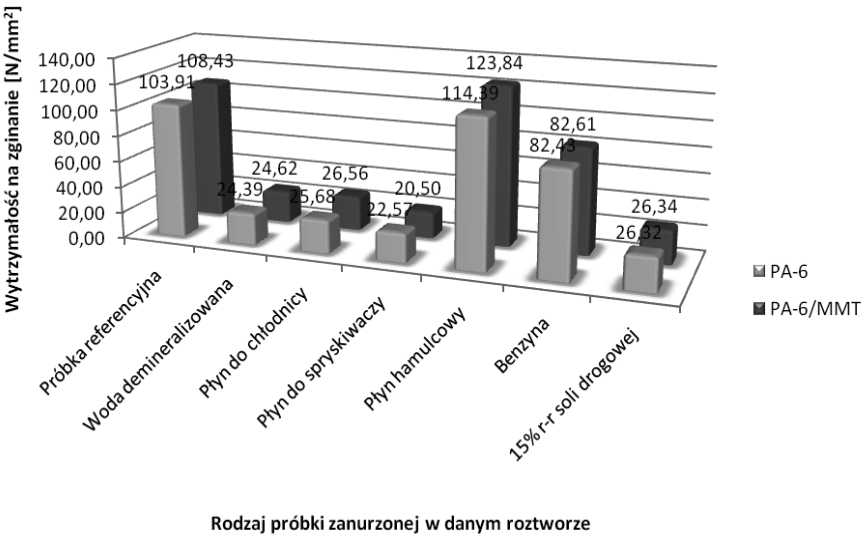
Z tych wyników nasuwa się kilka podstawowych wniosków. Po pierwsze, chłonność próbek nanokompozytów poliamidowych i czystej matrycy praktycznie pozostawała zbliżona we wszystkich przypadkach. Po drugie, te materiały nie nadają się do otrzymywania aplikacji, gdzie będą miały one kontakt bezpośredni i długotrwały z rozpuszczalnikami polarnymi, zawierającymi w swoim składzie wodę lub glikol dietylenowy. Natomiast znakomicie nadają się do wytwarzania zbiorników, pomp paliwowych i ich elementów, np. złączy, które będą miały bezpośredni kontakt z paliwem napędowym lub płynem hamulcowym.

Uzupełniające informacje na temat potencjalnego zastosowania tych materiałów dostarczyły wyniki wytrzymałości na zginanie. Potwierdziły się przypuszczenia, iż większa chłonność cieczy obniża znacząco wytrzymałość mechaniczną tych materiałów. W prezentowanym na rys. 3 rankingu zwycięzcą okazał się płyn hamulcowy. Właściwości mechaniczne materiałów moczonych przez 164 dni w płynie hamulcowym nie tyle pozostają nie zmienione, lecz nieco się zwiększają. Ten efekt można zapewne tłumaczyć reakcją pomiędzy cząsteczkami związków wchodzących w skład płynu a matrycą poliamidową. Jednak, aby potwierdzić słuszność tych przypuszczeń, należy powtórzyć badania mechaniczne oraz zbadać strukturę tych materiałów zarówno przed wykonaniem moczenia, jak i po 164 dniach. Można tutaj pokusić się o stwierdzenie, że dodatek nanonapełniacza tylko w minimalnym stopniu zwiększa wytrzymałość matrycy i jego produkcja masowa nie ma większego znaczenia. Jednak (dla sceptyków nanotechnologii) należy podkreślić, że badania zostały wykonane dla 3% udziału masowego. Na podstawie doniesień literatury naukowej można się spodziewać, iż zwiększenie udziału masowego nanonapełniacza zwiększy również i wytrzymałość mechaniczną, dając zielone światło do wdrożenia tych materiałów w motoryzacji.



Rys. 2. Wyniki chłonności: A) wody demineralizowanej, B) płynu do chłodnic, C) płynu do spryskiwaczy, D) płynu hamulcowego przez PA-6 (linia ciemna) i nanokompozyt PA-6/MMT (linia jasna), E) benzyny bezołowiowej; F) 15% roztworu soli drogowej przez PA-6 (linia ciemna) i nanokompozyt PA-6/MMT (linia jasna)

Fig. 2. The results of absorption: A) deionized water, B) antifreeze, C), washer fluid, D) brake fluid by PA-6 (dark line) and PA-6/MMT nanocomposite (light line), E) unleaded gasoline, F) 15 wt% salt solution road by PA-6 (dark line) and PA-6/MMT nanocomposite (light line)



Rys. 3. Wytrzymałość na zginanie próbek PA-6 i PA-6/MMT po 164 dniach moczenia w płynach motoryzacyjnych

Fig. 3. The flexural strength of PA-6 and PA-6/MMT after 164 days immersion in automotive fluids

7. Wnioski

Analiza wykonanych badań pozwoliła uzyskać informację na temat maksymalnej procentowej chłonności poszczególnych badanych cieczy przez nanokompozyty PA-6/MMT i matrycę PA-6. Poznano czas, po którym dana próbka osiąga maksimum chłonności i dalsze moczenie nie zmienia już masy materiału. Badania wytrzymałości na zginanie belek poliamidu-6 i nanokompozytów poliamidowych z montmorylonitem tak przed moczeniem, jak i po 164 dniach moczenia w płynach motoryzacyjnych dowiodły jak istotny wpływ na właściwości mechaniczne posiada długotrwały kontakt tych materiałów z poszczególnymi roztworami. Daje to podstawową informację na temat zastosowania tych materiałów w aplikacjach motoryzacyjnych.

Przedstawione wyniki pokazały, że wyroby z nanokompozytów poliamidowych z montmorylonitem mogą znaleźć zastosowanie do produkcji pomp paliwowych i zbiorników na płyn hamulcowy, a także baków. Otrzymane materiały są lekkie, a ich wytrzymałość mechaniczna zostaje zwiększona poprzez dodatek nanonapełniacza. Pomimo iż wartości wytrzymałości na zginanie nanokompozytów nie są zaskakująco większe od wartości wytrzymałości matrycy, należy wziąć pod uwagę fakt, że jeżeli chodzi o bezpieczeństwo ludzi biorących udział w wypadku samochodowym, nieraz małe wartości, a w tym przypadku wartości zwiększenia wytrzymałości mechanicznej mogą odgrywać wielką rolę.

Literatura

[1] Gnatowski A., Suberlak O., Koszkul J., *Wpływ parametrów przetwórstwa na właściwości fizyczne kompozytów polipropylen/poliamid z zastosowaniem jako napełniacza poliwinylopirolidonu*, Kompozyty, 2006, 66-70.

[2] Mirvar S.E., Kaleybar R.M., Afsari A., *Optimization of Injection Molding Process Parameters to Increase the Tensile Strength in Polyamide-Specimen Using the Taguchi Method*, Journal Advanced Materials Research, 341-342, 2012, 395-399.

[3] Mishra S., Sonawane S.S., Shimpi N.G., *Influence of organo- montomorillonite on mechanical and rheological properties of polyamide nanocomposites*, Applied Clay Science, 46, 2009, 222-225.

[4] Yu S., Zhao J., Chen G., Juay Y.K., Yong M.S., *The characteristics of polyamide layered-silicate nanocomposites*, Journal of Materials Processing Technology, 192-193, 2007, 410-414.

[5] Olejnik M., *Nanokompozyty polimerowe – rola nanododatków*, Techniczne Wyroby Włókiennicze, Łódź 2008, 25-31.

[6] Kacperski M., *Nanokompozyty polimerowe*, Kompozyty, 7, 2003, 225-232.

[7] Silvera Batista C.A., Archer L.A., *Polymer/Silica Nanocomposites*, Department of Chemical Engineering, New York 2005.

[8] Królikowski W., Rosłaniec Z., *Nanokompozyty polimerowe*, Kompozyty, 2004, 3-16.

[9] Piecyk L., *Nanokompozyty termoplastyczne*, Tworzywa Sztuczne i Chemia, 2, 2006, 20-25.