

MECHANIKA

CZASOPISMO TECHNICZNE
TECHNICAL TRANSACTIONS

MECHANICS

WYDAWNICTWO

POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

1-M/2009

ZESZYT 3

ROK 106

ISSUE 3

YEAR 106

KINGA MENCEL, KRYSZYNA KELAR, BOLESŁAW JURKOWSKI*

TECHNOLOGIA OTRZYMYWANIA NANOKOMPOZYTÓW POLIAMIDOWO-MONTMORYLONITOWYCH

TECHNOLOGY OF PREPARATING POLYAMIDE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

Streszczenie

W artykule przedstawiono badania struktury i właściwości poliamidu 6 (PA6) niemodyfikowanego i modyfikowanego montmorylonitem. Nanokompozyt PA6/MMT wytwarzano technologią wylączania, stosując jednoślismakową wylączarkę Brabender z zamontowanym mieszalnikiem dynamicznym. Wytłoczony granulowano i wtryskiwano znormalizowane próbki do badań. Stopień zdyspergowania MMT analizowano metodą SEM i mapę rozkładu atomów krzemu. Pomimo, że zdyspergowanie MMT w nanokompozycie nie jest całkowicie jednorodne, moduł sprężystości przy rozciąganiu i wytrzymałość nanokompozytu są większe niż niemodyfikowanego PA6. Badania wykazały, że wydłużenie przy zerwaniu i udarność próbek z karbem nanokompozytu są mniejsze niż niemodyfikowanego PA6.

Słowa kluczowe: nanokompozyty, montmorylonit, poliamid 6

Abstract

The paper presents the results of investigations of structure and properties of polyamide 6 (PA6) nonmodified and modified with montmorillonite. The PA6/MMT composite was extruded in a Brabender single-screw extruder equipped with the dynamic mixer. The product was granulated and, then, injection molded into standard specimens. The degree of dispersion of MMT was monitored by SEM micrographs of fracture surfaces and map distribution of silicon in nanocomposites. Although the dispersion of clay was not completely uniform, the tensile modulus and yield strength of nanocomposites were higher than those of unmodified PA6. The results show that the elongation at break and impact strength of the nanocomposites were lower than those of unmodified PA6.

Keywords: nanocomposite, montmorillonite, polyamide 6

* Dr inż. Kinga Mencil, dr hab. Krystyna Kelar, prof. PP, prof. dr hab. inż. Bolesław Jurkowski, Instytut Technologii Materiałów, Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, Politechnika Poznańska.

1. Wstęp

Nanokompozyty polimerowe są to materiały dwufazowe, w których w matrycy polimerowej są równomiernie rozmieszczone cząstki napełniacza i przynajmniej jeden z wymiarów tych cząstek nie przekracza kilku nanometrów [1–5]. Jako matryce polimerowe stosowane są: elastomery [6–7], tworzywa termoplastyczne [8–11] oraz tworzywa utwardzalne [12, 13]. Drugim składnikiem są najczęściej substancje nieorganiczne, przede wszystkim różnego rodzaju: krzemiany warstwowe [1, 14], nanorurki węglowe [10, 15], krzemionki [16], grafit [17], metale [18] itp.

Wśród wymienionych nanonapełniaczy największe znaczenie ma montmorylonit (MMT). Montmorylonit jest związkem hydrofilowym, co ogranicza jego mieszalność z hydrofobowymi polimerami i utrudnia otrzymanie homogenicznych dyspersji. Z tego względu poddaje się go hydrofobizacji, która polega na wprowadzeniu w miejsce kationów sodu różnego rodzaju kationów organicznych, głównie alkiloamoniowych [1, 19–21]. Efektem hydrofobizacji MMT jest zwiększenie odległości między płytkami, poprawa zwilżalności, zmniejszenie się swobodnej energii powierzchniowej [1, 3], co ułatwia dyspergowanie MMT w matrycy polimerowej. W porównaniu do niemodyfikowanego PA6, poprawę właściwości mechanicznych, cieplnych i optycznych nanokompozytów PA6/MMT, uzyskuje się wprowadzając od 1 do 7% wag. MMT. Poprawa tych właściwości przypisywana jest dużej powierzchni właściwej i dużemu współczynnikowi kształtu MMT oraz dobrym oddziaływaniami na granicy faz polimer-napełniacz [1, 13, 19].

2. Część doświadczalna

2.1. Stosowane surowce

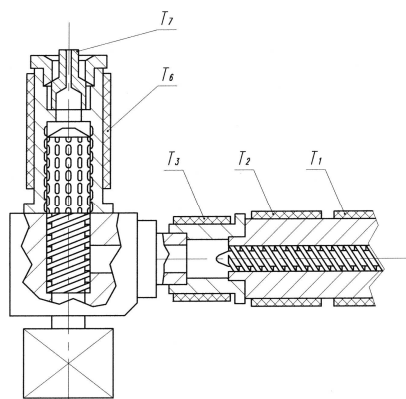
Do badań stosowano:

- hydrolityczny PA6 ($MFR_{(230^{\circ}C; 3,16 N)} = 3,13$ g/10 min.) o nazwie handlowej Technyl C 306 NAT, produkcji ZWCH „Stilon” S. A. Gorzów Wlkp.,
- montmorylonit (produkcji firmy Fluka), o zdolności wymiennej kationu 100 mmol/100 g, modyfikowany oktadecylaminą (OMMT), otrzymany wg metody opisanej w pracy [22].

2.2. Metodyka otrzymywania nanokompozytów PA6/MMT

Nanokompozyt o zawartości 3,2 % wag. OMMT, wyłaczano przy wykorzystaniu jednoślismakowej wylączarki Brabender (typ FOD 234 o L/D = 22:1), do której zamontowany był mieszalnik dynamiczny – dyspergator (rys. 1). Dyspergator, mający indywidualny napęd, zamontowany był między ślimakiem a głowicą wylączarską, prostopadle do osi cylindra wylączarki. Ślimak mieszalnika o średnicy 22 mm podzielony był na dwie części: transportującą oraz mieszająco-ścinającą (dyspergującą). Na powierzchni części dyspergującej ślimaka wykonanych było 12 rzędów wgłębień w kształcie rowków o wejściu i wyjściu w postaci wycinków kuli. Długość wgłębienia wynosiła 7 mm, szerokość 3,5 mm [23]. Na powierzchni wewnętrznej cylindra mieszalnika znajdowały się identyczne wgłębienia, przesunięte o połowę swojej długości względem wgłębień na ślimaku. Szczelina między

cyndrem a ślimakiem wynosiła 0,5 mm. Cylinder mieszalnika dynamicznego miał jeden element grzejny (T_6).



Rys. 1. Schemat mieszalnika dynamicznego [23]

Fig. 1. Dynamic mixer [23]

W celu dobrego wymieszania surowców, przed wprowadzeniem ich do lejka zsykowego wytłaczarki, dodawano aceton (ok. 10 ml/100 g surowców). Kompozycję wytłaczano w temperaturze $235 \pm 5^\circ\text{C}$, w atmosferze azotu, z prędkością obrotową ślimaka 50 min^{-1} . Wytłoczyny chłodzono w powietrzu do temperatury pokojowej i następnie rozdrabniano z użyciem młyna (typu 25-16/51, produkcji firmy TRIA). Znormalizowane próbki do badań właściwości mechanicznych wykonano przy użyciu wtryskarki Engel (typ ES 80/20HLS, ze ślimakiem o średnicy 22 mm i o stosunku $L/D = 18$).

2.3. Metody badań

Oznaczenie rzeczywistej zawartości MMT w kompozytach wykonano wg PN-EN ISO 3451-1: 2000. Obrazy powierzchni przełomów rejestrowano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) Vega 5135MM firmy Tescan (Czechy), w kontraście elektronów wtórnych (SE) i odbitych (BSE), przy napięciu przyspieszającym 15 kV. Mapki rozkładu atomów krzemu uzyskano za pomocą detektora energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) Prism 2000.

Strukturę nadcząsteczkową PA6 i nanokompozytu badano z użyciem mikroskopu optycznego (typu „MPI 3”, PZO, Warszawa) w świetle spolaryzowanym. Do badań stosowano próbki o grubości ok. $50 \mu\text{m}$, które wycinano mikrotomem (z rdzenia próbek stosowanych do badań DSC).

Zawartość fazy krystalicznej oraz jej temperaturę topnienia badano metodą różnicowej analizy termicznej przy użyciu mikrokalorymetru skaningowego (firmy Mettler Toledo, typu „DSC 821”). Próbki były poddawane cyklowi ogrzewane – chłodzone – ogrzewane z szybkością $10^\circ\text{C}/\text{min}$, w przedziale temp. $25\text{--}250^\circ\text{C}$. Badania prowadzono w atmosferze azotu ($50 \text{ ml}/\text{min}$). Temperaturę topnienia oraz stopień krystaliczności wyznaczano na podstawie krzywej DSC, zarejestrowanej podczas drugiego ogrzewania próbek. Stopień krystaliczności obliczano ze wzoru:

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

gdzie:

ΔH_m – entalpia topnienia badanej próbki (J/g),

ϕ – część wagowa OMMT w nanokompozycie,

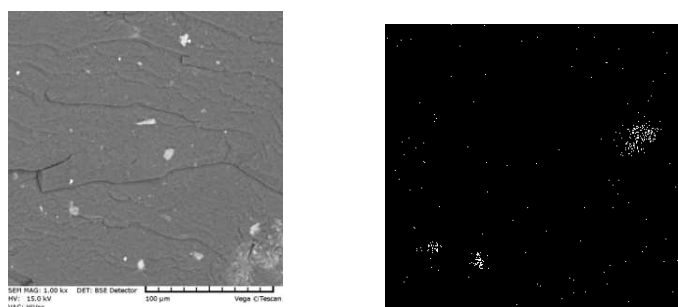
ΔH_m^0 – entalpia topnienia polimeru całkowicie krystalicznego [240 J/g].

Próby statycznego rozciągania (wg PN-EN ISO 527-2:1998) wykonywano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron model 4481. Stosowano znormalizowane próbki w postaci wiosełek; badania prowadzono z prędkością rozciągania 50 mm/min, w temperaturze $20 \pm 3^\circ\text{C}$. Udarność badano za pomocą młota Charpy (typ „PW-5” firmy Instron), zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1:2002 (U). Stosowano próbki o wymiarach $80 \times 10 \times 4$ mm, z karbem naciętym na frezarce laboratoryjnej.

W badaniach właściwości mechanicznych za wynik przyjmowano średnią arytmetyczną z dziesięciu oznaczeń. Badania te wykonano na próbkach, zawierających $0,5 \pm 0,1\%$ wody.

3. Wyniki badań

Wyniki oznaczeń rzeczywistej zawartości MMT w próbkach wykazały, że nanokompozyt zawiera ok. 2,8% wag. napełniacza. Mniejsza rzeczywista zawartość MMT w nanokompozycie wynika z faktu, że wprowadzono montmorylonit modyfikowany oktadecylaminą, która jako związek organiczny uległa wypaleniu. Na rys. 2 przedstawiono morfologię powierzchni przelomu i mapkę rozkładu atomów krzemu MMT w nanokompozycie. Na ich podstawie można wnioskować o homogeniczności kompozycji polimerowej. Stwierdzono, że dzięki zastosowaniu mieszalnika dynamicznego można uzyskać dobre zdyspergowanie MMT w matrycy poliamidowej, a widoczne na mikrofotografii SEM aglomeraty atomów krzemu mają rozmiary od 9 do 15 μm .



Rys. 2. Mikrofotografie SEM powierzchni przelomów i mapy rozkładu atomów krzemu w nanokompozycie PA6/MMT

Fig. 2. SEM micrographs of fractures' surfaces and mapping of silicon atoms distributions in PA6/MMT nanocomposite

W tabeli 1 zestawiono wielkości wyznaczone w oparciu o termogramy DSC, zarejestrowane podczas chłodzenia i drugiego ogrzewania próbek.

Tabela 1

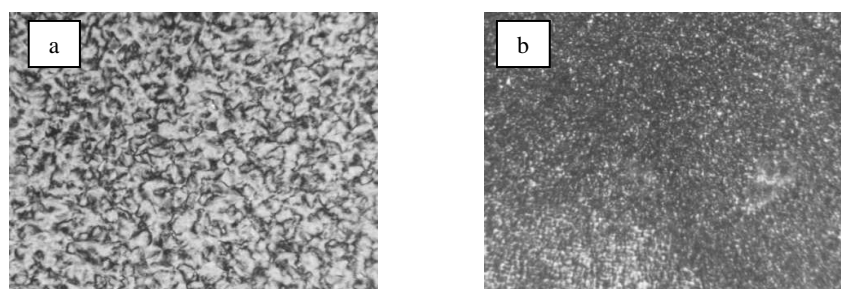
Wielkości wyznaczone w oparciu o termogramy DSC

Oznaczenie próbki	T_{kr} [°C]	T_m [°C]	ΔH_0^m [J/g]	X_c [%]
PA6	190,5	226,5	63,90	33,6
PA6/MMT	192,5	225,5	63,29	34,1

T_{kr} - maksymalna temperatura krystalizacji, T_m - temperatura topnienia, ΔH_0^m - entalpia topnienia próbki, X_c - stopień krystaliczności

Na podstawie analizy tych danych stwierdzono, że zarówno temperatura krystalizacji, jak i stopień krystaliczności nanokompozytu są nieznacznie większe niż niemodyfikowanego PA6. Wiadomo, że w przypadku, gdy napełniacz wprowadzony do stopionego semikrystalicznego polimeru zwiększa temperaturę krystalizacji oraz udział fazy krystalicznej, a także wpływa na zmniejszenie rozmiarów agregatów polikrystalicznych, to pełni on rolę czynnika nukleującego, na którym tworzą się heterogeniczne zarodki krystalizacji [24, 25]. Potwierdzeniem nukleującego wpływu MMT na strukturę krystaliczną matrycy poliamidowej są obserwacje budowy nadcząsteczkowej badanych materiałów (rys. 3). Stwierdzono, że w nanokompozycie rozmiary sferolitów są znacznie mniejsze niż w niemodyfikowanym PA6.

Właściwości mechaniczne PA6 zależą między innymi od jego struktury krystalicznej, przede wszystkim zawartości fazy krystalicznej, rozmiarów sferolitów oraz form krystalograficznych [24]. Wyniki badań cech wytrzymałościowych w próbie statycznego rozciągania oraz odporności na obciążenia udarowe zestawiono w tabeli 2. Większa doraźna wytrzymałość i moduł sprężystości przy rozciąganiu nanokompozytu niż niemodyfikowanego PA6 może być związana ze strukturą krystaliczną matrycy, którą „modyfikuje” montmorylonit i/lub efektem wzmacniającego nanonapełniacza [1, 20, 24]



Rys. 3. Budowa nadcząsteczkowa: a – PA6, b – nanokompozyt PA6/MMT

Fig. 3. Supermolecular structures: a – PA6, b – PA6/MMT nanocomposite

Właściwości mechaniczne PA6 i nanokompozytów PA6/OMMT

Oznaczenie próbki	Doraźna wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Moduł sprężystości [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Udarność próbek z karbem [kJ/m ²]
PA6	56,5 ± 3,6	1098 ± 22	103 ± 5	36,2 ± 2,1
PA6/MMT	88,9 ± 4	1400 ± 30	16 ± 2	7,2 ± 1,1

Analiza wyników badań wydłużenia przy zerwaniu i udarności próbek z karbem potwierdza generalnie przyjmowany pogląd, że nanokompozyty polimerowo-montmorylonitowe są bardziej kruche niż ich „czyste” odpowiedniki [25, 26]. Fornes i in. [27] uważają, że w trakcie wytłaczania nanokompozytów, w wysokiej temperaturze (ok. 250°C), modyfikowany związkami aminowymi montmorylonit katalizuje procesy degradacji makrocząsteczek, co jest przyczyną zwiększenia kruchości tych materiałów.

4. Podsumowanie

Dzięki mieszalniki dynamicznemu zamontowanemu do wytłaczarki Brabender uzyskano dobre zdyspergowanie MMT w matrycy poliamidowej. Informacji o zdyspergowaniu napełniacza w matrycy dostarczają mapy rozkładu krzemu. Otrzymano nanokompozyt o zwiększonej wytrzymałości na rozciąganie i sztywności w porównaniu z niemodyfikowanym PA6. W dalszych badaniach celowe są prace w zakresie poprawy udarności nanokompozytów PA6/MMT.

Literatura

- [1] Alexandre M., Dubois P., Mater. Sci. Eng., Reports: A Review J., 2000, 28, 1.
- [2] Gleiter H., *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*, Acta Mater., 2000, 48, 1.
- [3] Gołębiewski J., Przemysł Chemiczny, 2004, 83, 15.
- [4] Gołębiewski J., Różański A., Gałęski A., Polimery, 2006, 51, 374.
- [5] Pięłowski J., Kiersnowski A., Dołęga J., Polimery, 2006, 51, 704.
- [6] Baldi F., Bignotti F., Tieghi G., Riccò T., J. Appl. Polym. Sci., 2006, 99, 3406.
- [7] Liu L., Jia D., Luo Y., Guo B., J. Appl. Polym. Sci., 2006, 99, 1905.
- [8] Kacperski M., Polimery, 2003, 48, 85.
- [9] Gao F., Beyer G., Yuan Q., Polym. Degrad. Stab., 2005, 89, 559.
- [10] Galewski A., Piorkowska E., Polimery, 2007, 52, 323.
- [11] Oleksy M., Heneczowski M., Galina H., Polimery, 2006, 51, 799.
- [12] Kacperski M., Polimery, 2002, 47, 801.
- [13] Becker O., Varley R., Simon G., Polymer, 2002, 43, 4365.
- [14] Tjong S. C., Meng Y.Z., J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 2003, 41, 1476.

- [15] Dondero W. E., Gorga R.E., J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2006, 44, 864.
- [16] Musto P., Ragosta G., Scarinzi G., Mascia L., Polymer, 2004, 45, 1697.
- [17] Uhl F.M., Yao Q., Nakajima H., Manias E., Wilkie C.A., Polym. Degrad. Stab. 2005, 89, 70.
- [18] Chae D.W., Oh S.G., Kim B.C., J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 2004, 42, 790.
- [19] Li T.-C., Ma J., Wang M., Tjiu W.C., Liu T., Huang W., J. Appl. Polym. Sci., 2007, 103, 1191.
- [20] García-López D., Gobernado-Mitre I., Fernández J.F., Merino J. C., Polymer, 2005, 46, 2758.
- [21] Wan C., Zhang Y., Zhang Y., Polym. Testing, 2004, 23, 299.
- [22] Kelar K., Jurkowski B., Mencil K., Polimery, 2005, 50, 36.
- [23] Kania K., Praca doktorska: *Struktura i właściwości kompatybilizowanych mieszanin poliamidu 6 z bimodalnym polietylenem*, Politechnika Poznańska, 2004.
- [24] Wunderlich B., Prog. Polym. Sci., 2003, 28, 383.
- [25] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Mater. Res., 1993, 8, 1179.
- [26] He Ch., Liu T., Tjiu W.Ch., Sue H.-J., Yee A.F., Macromolecules, 2008, 41, 193.
- [27] Fornes T. D., Yoon P. J., Paul D. R., Polymer, 2003, 44, 754.