Polskie Towarzystwo Materiałów Kompozytowych
Polish Society for Composite Materials

Kompozyty 8: 4 (2008) 338-343

KOMPOZYTY
COMPOSITES

Agnieszka Leszczyńska*, Krzysztof Pielichowski

Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, Poland
** Corresponding author. E-mail: aleszczynska@indy.chemia.pk.edu.pl*

Otrzymano (Received) 22.02.2008

OTRZYMYWANIE I BADANIE WŁAŚCIWOŚCI NANOKOMPOZYTÓW POLIOKSYMETYLEN (POM)/ORGANOFILIZOWANY MONTMORYLONIT (OMMT)

Przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem, oceną struktury i właściwości mechanicznych nanokompozytów polioksymetylenu (POM) z dodatkiem montmorylonitu modyfikowanego powierzchniowo (OMMT) przy użyciu czwartorzędowego chlorku alkiloamoniowego, zawierającego dwa długie łańcuchy alkilowe. Nanokompozyty POM/OMMT charakteryzowały się znacząco poprawioną charakterystyką mechaniczną w warunkach odkształceń statycznych i dynamicznych w porównaniu do POM. Największą poprawę właściwości mechanicznych uzyskano dla nanokompozytu zawierającego 1% wag. nanonapełniacza. Wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza obserwowano obniżanie się wartości maksymalnego naprężenia i modułu sprężystości wzdłużnej. Na podstawie badań metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXD) i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) stwierdzono występowanie złożonej struktury nanokompozytów, charakteryzującej się obecnością obszarów o strukturze uporządkowanej (interkalacyjnej), tworzących struktury wyższych rzędów. Zaproponowano mechanizm powstawania nanostruktur, polegający na rozwarstwianiu pakietów MMT pod wpływem sił ścinających w warunkach homogenizacji OMMT w tworzywie uplastycznionym.

Słowa kluczowe: polioksymetylen, montmorylonit, nanokompozyty, właściwości mechaniczne

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYOXYMETHYLENE (POM)/ORGANOPHILISED MONTMORILLONITE (OMMT) NANOCOMPOSITES

In this work preparation, structural analysis and mechanical properties of polyoxymethylene (POM)/ organically-modified montmorillonite (OMMT) nanocomposites were presented. POM/OMMT nanocomposites were obtained by melt blending of POM with organically modified montmorillonite. Cation exchange reaction was carried out with dimethyldioctadecyl ammonium chloride and sodium activated montmorillonite. The structure analysis by WAXD and TEM methods showed the formation of complex nanostructures, where the ordered (intercalated) areas form a spatial structure resembling the „house-of-cards" arrangements, which are typical for montmorillonite water-based suspensions. Mechanism of nanostructures formation through delamination of MMT stacks under the influence of shearing forces during homogenization of OMMT in polymer melt has been proposed. The SEM microphotographs of criofractured samples showed that in the modified polymer plate-like or rod-like crystals, oriented towards the melt flow direction during injection molding, were formed. No visible orientation was observed for injection moldings of pure POM and the crystals were in the form of spherulites. The SEM microphotographs of cracks formed during tensile tests revealed oriented morphology of polymer crystals in the nanocomposite material that could contribute to the improvement in mechanical properties. The results of dynamic mechanical analysis (DMA) showed that the *E'* modulus of nanocomposites was significantly higher than that for pure POM in the temperature range from −100 to 100°C. The glass transition temperature of nanocomposites was slightly moved toward higher temperatures as evidenced by DMA. This indicated the confinement of polymer chain dynamics by MMT layers and may indicate the nanocomposite formation. Under static deformation, the tensile strength and modulus of elasticity were significantly improved by the introduction of nanoparticles. The largest improvement was observed for nanocomposite material containing 1 wt. % of OMMT. With an increase of MMT content, the improvement in mechanical properties tended to decrease.

Keywords: polyoxymethylene, montmorillonite, nanocomposites, mechanical properties

WPROWADZENIE

Liczne prace badawcze prowadzone w ostatnich latach pokazały, że sporządzanie kompozytów polimerowych z glinokrzemianami warstwowymi, których cząstki charakteryzują się anizometrycznym kształtem i wymiarami w skali nano, stanowi obiecujący kierunek modyfikacji fizycznej polimerów [1]. Nanokompozyty charakteryzują się polepszonymi właściwościami mechanicznymi, podwyższoną stabilnością termiczną i ob-

niżoną palnością oraz właściwościami barierowymi. Intensywne badania prowadzone w obszarze nanokompozytów polimerowych, takich jak poliamidy, poli(tereftalan etylenu), poliwęglan itp., zaowocowały uzyskaniem materiałów polimerowych o znacząco poprawionej charakterystyce wytrzymałościowej i zadowalających właściwościach przetwórczych, co pozwoliło na ich wdrożenie do produkcji przemysłowej [2]. Dotychczas jednak nie przeprowadzono systematycznych badań nad sposobem otrzymywania i właściwościami nanokompozytów uzyskanych w oparciu o montmorylonit (MMT) i polioksymetylen (POM), który jest jednym z najważniejszych polimerów inżynierskich. Wśród nielicznych doniesień literaturowych wymienić można pracę Xu i współprac., w której opisano otrzymywanie metodą homogenizacji w stopie polimeru nanokompozytów polioksymetylenu i montmorylonitu sodowego lub MMT modyfikowanego powierzchniowo z użyciem czwartorzędowej soli amoniowej, zawierającej jeden długi łańcuch alkilowy [3]. Uzyskane nanokompozyty charakteryzowały się uporządkowaną (interkalacyjną) strukturą, a MMT (jak pokazała analiza kinetyczna procesu krystalizacji nieizotermicznej POM) wykazywał zdolność zmiany dominującego mechanizmu zarodkowania krystalizacji polimeru z homogenicznego na heterogeniczny i zwiększania szybkości krystalizacji.

W pracy [4] przedstawiono wyniki badań nad nanokompozytami POM z dodatkiem sodowego MMT oraz MMT organofilizowanego za pomocą czwartorzędowych soli amoniowych różniących się budową chemiczną [4]. Najkorzystniejszymi właściwościami mechanicznymi i stabilnością termiczną charakteryzował się układ zawierający czwartorzędowy chlorek amoniowy o dwóch długich łańcuchach alkilowych. Zaobserwowano niekorzystny wpływ dodatku nanonapełniacza na stabilność termiczną polimeru w warunkach degradacji pirolitycznej. Jednak w warunkach degradacji termooksydacyjnej nastąpiła znacząca poprawa odporności termicznej nanokompozytów POM/OMMT; zjawisko to można wyjaśnić w oparciu o tzw. mechanizm barierowy utrudnionej dyfuzji tlenu do wnętrza materiału [5]. Na ten mechanizm stabilizacji wskazuje także zmniejszone stężenie produktów utleniania łańcucha POM wśród lotnych produktów degradacji termoutleniającej i większy udział produktów typowych dla degradacji pirolitycznej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Charakterystyka surowców

Użyty do badań polioksymetylen (POM) jest kopolimerem z tlenkiem etylenu produkowanym w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach S.A. pod nazwą handlową Tarnoform 200. Wartość wskaźnika płynięcia, mierzonego w 190ºC pod obciążeniem 2,16 kg, dla tego gatunku wynosi 2,5 g/10 min. Czwartorzędowa sól amoniowa o budowie $(CH_3)_2R_2N^+Cl^-$ została otrzymana w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej (ICSO) w Kędzierzynie-Koźlu i jest mieszaniną związków zawierających długie nasycone łańcuchy alkilowe o liczbie atomów węgla głównie 16 i 18. Modyfikacji powierzchniowej polegającej na reakcji wymiany jonowej kationów nieorganicznych na kationy organiczne poddano bentonit firmy Süd Chemie typ Optigel CK. Reagenty stosowano w ilościach stechiometrycznych w stosunku do całkowitej zdolności sorpcji kationów, wynoszącej 120 meq/100 g bentonitu. Po organofilizacji stosowano wielokrotne przemywanie osadu organobentonitu gorącą wodą aż do zaniku jonów chlorkowych. Do ostatniego przemywania osadu stosowano wodny roztwór alkoholu etylowego. Osad poddawano gwałtownemu zamrażaniu w ciekłym azocie, a następnie liofilizacji. Odległości międzywarstwowe w modyfikowanym bentonicie (MMT-2R2M), określone na podstawie położenia maksimum dyfrakcyjnego płaszczyzn 100 na dyfraktogramie WAXD MMT, wynosiły 2,0 nm. Do sporządzaniu nanokompozytów wykorzystano frakcję o uziarnieniu < 50 μm.

Sporządzanie i metody charakterystyki nanokompozytów

Nanokompozyty otrzymywano metodą homogenizacji nanododatku w stopie polimeru z użyciem laboratoryjnej wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej ThermoHaake PolyLab PTW, L/D = 16/25. Kształtki do badań wytrzymałościowych otrzymano przy użyciu laboratoryjnej tłokowej pneumatycznej wtryskarki (temperatura cylindra wynosiła 180°C, a temperatura formy 90°C). Analizę struktury nanokompozytów przeprowadzono metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXD), stosując dyfraktometr URD 63 firmy Seifert wyposażony w kamerę TTK (Anton Paar), wykorzystujący promieniowanie CuK_α. Do oceny morfologii nanokompozytów wykorzystano transmisyjny mikroskop elektronowy LEO 912AB. Próbki do obserwacji mikroskopowych przygotowano przez rozdrobnienie materiału kompozytowego i zatopienie w żywicy akrylowej, a następnie przygotowanie ultracienkich skrawków do obserwacji mikroskopowych z użyciem ultramikrotomu RMC MT-XL. Elektronowy mikroskop skaningowy ESEM Philips XL30, wyposażony w detektor elektronów wtórnych (secondary electrons - SE), stosowano do badań mikrostruktury próbek napylanych węglem. Wartości napięcia przyspieszającego mieściły się w zakresie 10÷15 kV. Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanych materiałów badano z wykorzystaniem uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Zwick 1445 przy prędkości odkształcania równej 20 mm/min i długości odcinka pomiarowego równej 25 mm (warunki pomiaru były zgodne z normą PN-EN ISO 527 - 1:1998). Podane wartości parametrów wytrzymałościo-

 All rights reserved

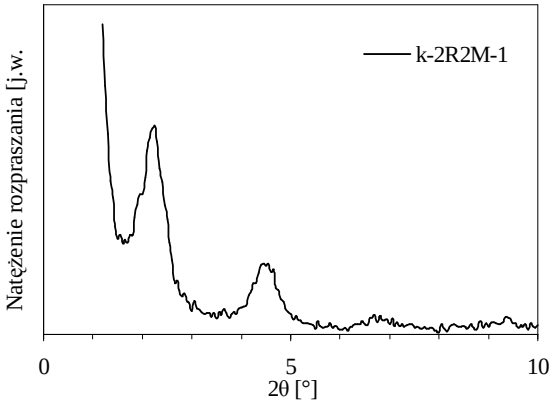
wych stanowią średnią arytmetyczną z co najmniej 5 pomiarów. Dynamiczną analizę termomechaniczną (DMA) przeprowadzono z zastosowaniem urządzenia DMA-242 firmy Netzsch do badania właściwości dynamicznych materiałów w warunkach zginania trójpunktowego przy następujących parametrach: zakres temperatury od −100 do 100°C, częstość drgań 1 i 10 Hz.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Badanie struktury nanokompozytów POM/OMMT

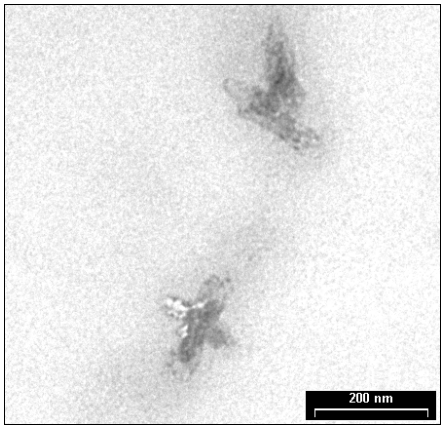
Podstawowymi metodami stosowanymi do badania struktury nanokompozytów jest szerokokątowa dyfrakcja promieni X (WAXD) i transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM). W zakresie wartości kąta 2θ od 2 do 10° na dyfraktogramie polioksymetylenu nie ujawniono żadnych refleksów. Maksima rozpraszania obserwowane w tym obszarze na dyfraktogramach nanokompozytów POM/MMT związane są z dyfrakcją promieni X na powierzchniach warstw MMT, tworzących regularną strukturę interkalacyjną w matrycy polimeru. W przypadku wszystkich badanych nanokompozytów otrzymanych w oparciu o laboratoryjnie otrzymywane typy OMMT stwierdzono zachodzenie interkalacji polimeru w przestrzenie międzywarstwowe MMT, przejawiające się przesunięciem maksimum piku dyfrakcyjnego (100) MMT w kierunku mniejszych wartości kąta 2θ, związanym ze zwiększeniem się odległości międzywarstwowych w nanokompozytach w stosunku do organofilizowanego MMT. Widoczny na dyfraktogramie (rys. 1) intensywny pik przy 2,25° jest głównym refleksem dyfrakcyjnym, a słabszy przy 4,5° jest najprawdopodobniej refleksem dyfrakcyjnym drugiego rzędu, wskazującym na występowanie w tym materiale obszarów o wysokim stopniu uporządkowania warstw MMT. Stąd dla k-2R2M-1 odległość międzywarstwowa wynosiła 3,9 nm. Słaby trzeci pik przy 6,8° pojawia się przy wartości charakterystycznej dla sodowego MMT, co może wskazywać na występowanie nielicznych pakietów warstw MMT, w których organiczny modyfikator uległ degradacji w warunkach sporządzania nanokompozytu.

Rzeczywisty obraz struktury nanokompozytu można obserwować z użyciem techniki TEM, której wadą jednakże jest analiza jednorazowo bardzo małego fragmentu nanokompozytu, przez co utrudnione jest formułowanie wniosków co do struktury w całej objętości nanokompozytu. Dokonuje się opisu trójwymiarowej struktury nanokompozytu na podstawie dwuwymiarowych mikrofotografii. Widoczne na obrazach mikroskopowych płytki nanonapełniacza bądź interkalowane polimerem układy kilku płytek, stykając się krawędziami bądź krawędzią i powierzchnią warstwy, przyjmują charakterystyczne struktury, przypominające np. gwiazdy (rys. 2) lub otworzoną książkę (rys. 3). Warstwy MMT zdyspergowane w rozpuszczalniku tworzą na skutek wzajemnych oddziaływań złożone struktury, określane w literaturze jako tzw. „domki z kart” (ang. „house-of-cards”) [6]. Ich powstawanie związane jest ze wzajemnymi oddziaływaniami warstw glinokrzemianu. Obserwacje mikroskopowe wskazują na możliwość zachodzenia podobnych oddziaływań pomiędzy warstwami MMT zdyspergowanymi w matrycy polioksymetylenu.



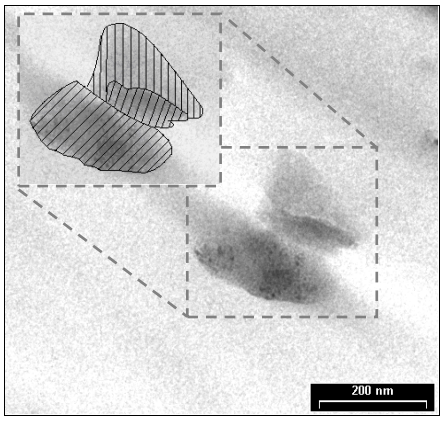
Rys. 1. Dyfraktogram nanokompozytu k-2R2M-1

Fig. 1. WAXD pattern of nanocomposite k-2R2M-1



Rys. 2. Mikrofotografia TEM nanokompozytu k-2R2M-3

Fig. 2. TEM images of k-2R2M-3 nanocomposite

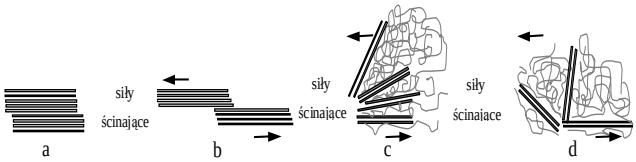


Rys. 3. Mikrofotografia nanokompozytu k-2R2M-3

Fig. 3. TEM images of k-2R2M-3 nanocomposite

 All rights reserved

Powstawanie tego typu struktur może być związane z mechanizmem eksfoliacji warstwowego glinokrzemianu w stopie polimeru w warunkach przetwórstwa, które, jak wykazał Dennis i wsp., opiera się na zjawisku złuszczania zewnętrznych warstw z pakietów MMT, które uprzednio uległy interkalacji polimerem [7]. Mechanizm zaproponowany przez Dennisa zilustrowano na rysunku 4. Uzupełnienie tego mechanizmu o kolejny etap eksfoliacji (rys. 4d) może dobrze obrazować powstawanie struktur obserwowanych w nanokompozytach polioksymetylenu [8].

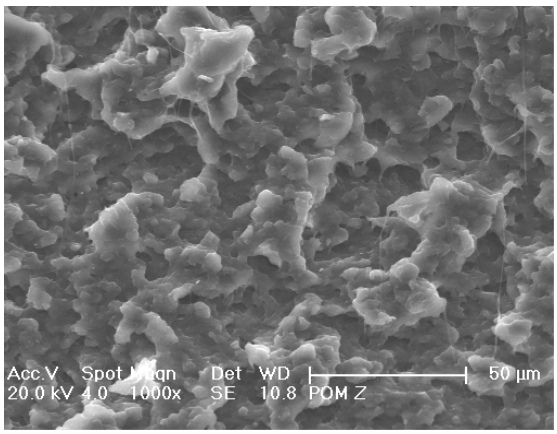


Rys. 4. Schemat procesu eksfoliacji warstw OMMT w warunkach działania sił ścinających w czasie homogenizacji OMMT w stopie polimeru

Fig. 4. Formation of the „book" structure in polymer melt under applied shear forces

Badanie mikrostruktury nanokompozytów POM/ OMMT

Dla nanokompozytów POM z montmorylonitem, zawierającym w przestrzeniach międzywarstwowych dwa długie łańcuchy alkilowe, obserwowano zmiany w mikrostrukturze kształtki wtryskowej (rys. rys. 5 i 6). Morfologia powierzchni pęknięcia niemodyfikowanej kształtki POM, zawierająca rozetkowe kryształy POM, ułożone prostopadle do kierunku działania naprężenia, jest charakterystyczna dla kruchego pęknięcia POM.



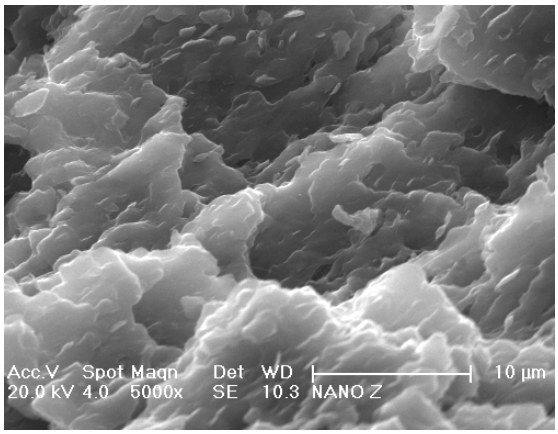
Rys. 5. Mikrofotografia SEM powierzchni pęknięcia POM po próbach wytrzymałości na rozciąganie

Fig. 5. SEM images of crack surface formed during tensile test

Powierzchnie pęknięcia kształtki wtryskowej nanokompozytu przedstawiały wydłużone płytkowe kryształy, zorientowane w kierunku płynięcia stopu polimeru w czasie wtrysku. Wydaje się, że występowanie regularnej struktury warstw MMT w nanokompozycie sprzyja ich orientacji w czasie wtrysku. Orientacji ulegały prawdopodobnie całe interkalowane polimerem pakiety warstw MMT. Przestrzenne ułożenie warstw MMT, zorientowanych równolegle do powierzchni kształtki wtryskowej, wymuszało orientację wzrastających krystalitów. Taka mikrostruktura może powodować efekt samowzmocnienia materiału polimerowego.

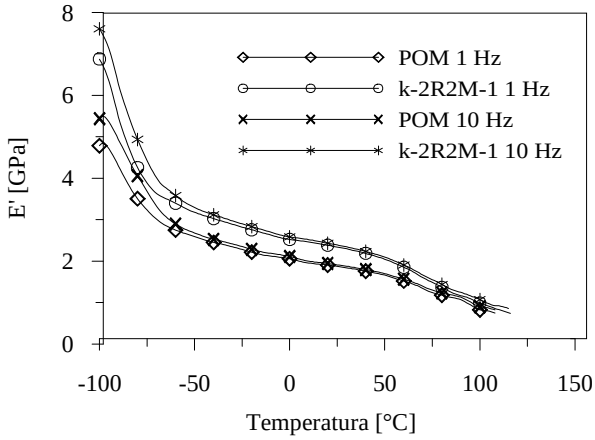
Charakterystyka dynamicznych właściwości mechanicznych

Otrzymane nanokompozytowe materiały polimerowe zostały poddane badaniom za pomocą dynamicznej analizy termomechanicznej (DMTA) przy częstościach drgań 1 i 10 Hz. Dla polioksymetylenu w zakresie temperatury od ok. –97 do –66°C obserwowano ostry spadek wartości modułu *E′*, związany z przejściem szklistym (rys. 7). Odpowiada mu maksimum wartości tangensa kąta stratności w temperaturze –81°C. Składowa rzeczywista modułu (*E′*) polioksymetylenu miała wartości mniejsze niż mierzone dla nanokompozytów w całym badanym zakresie temperaturowym.



Rys. 6. Mikrofotografia SEM powierzchni pęknięcia k-2R2M-3 po próbach wytrzymałości na rozciąganie

Fig. 6. SEM images of crack surface formed during tensile test

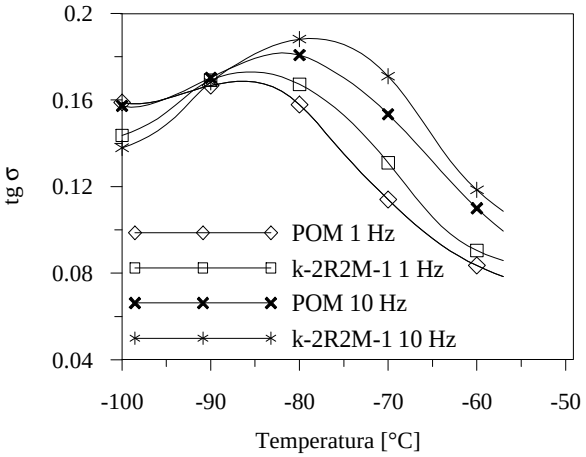


Rys. 7. Moduł E′ dla POM i k-2R2M-1 przy częstotliwości 1 i 10 Hz

Fig. 7. *E′* modulus for POM and k-2R2M-1 at frequency 1 and 10 Hz

 All rights reserved

Temperatury zeszklenia mierzone dla nanokompozytów POM/OMMT przy częstości drgań 10 Hz były wyższe o kilka stopni od wyznaczonych dla POM i np. dla próbki k-2R2M-1 i wynosiły −77°C (rys. 8). Efekt ten można powiązać z występowaniem w nanokompozytach POM/MMT pewnej frakcji polimeru, zamkniętej pomiędzy warstwami glinokrzemianu i związanej silnymi oddziaływaniami z powierzchnią płytek napełniacza, która posiada wyraźnie zmniejszoną ruchliwość łańcuchów. Zajście przemiany szklistej tej frakcji wymaga pokonania sił oddziaływań specyficznych, a tym samym dostarczenia większej energii cieplnej do układu.



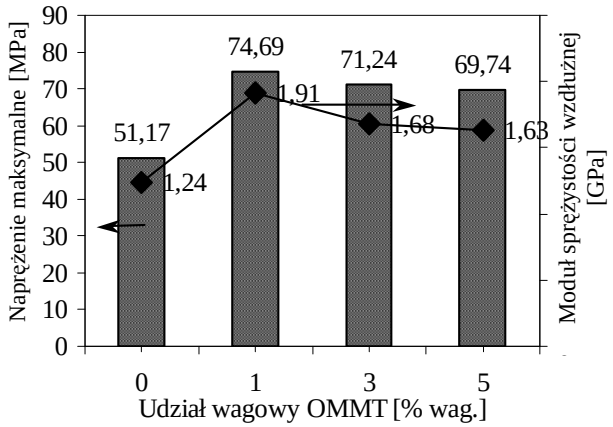
Rys. 8. tg σ dla POM i k-2R2M-1 przy częstotliwości 1 i 10 Hz w obszarze przejścia szklistego

Fig. 8. tg σ for POM and k-2R2M-1 at frequency 1 and 10 Hz in glass transition region

Charakterystyka wytrzymałości na statyczne rozciąganie

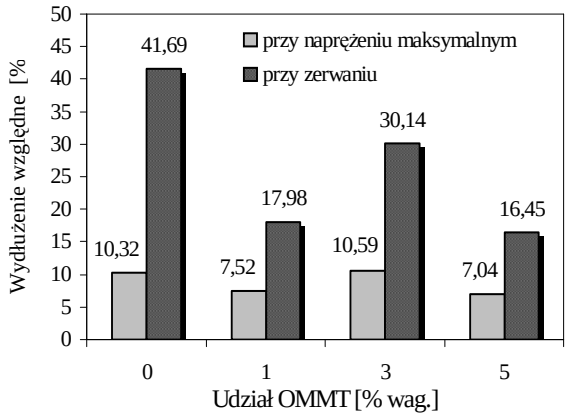
Otrzymane materiały zostały poddane testom wytrzymałości na statyczne rozciąganie. Wyniki badań wykazywały zwiększenie wytrzymałości mechanicznej i modułów sprężystości wzdłużnej wszystkich nanokompozytów, przy czym najkorzystniejsze właściwości uzyskano dla nanokompozytu k-2R2M-1 (wzrost wytrzymałości na rozciąganie o około 46% i modułu sprężystości wzdłużnej o 54%) (rys. 9).

Ze wzrostem udziału wagowego nanonapełniacza następowało nieznacznie zmniejszenie badanych właściwości. Nanokompozyty generalnie charakteryzowały się zmniejszonymi wartościami wydłużeń względnych przy naprężeniu maksymalnym i przy zerwaniu (rys. 10). Należy zauważyć, że kompozycja k-2R2M-3 ulegała nieznacznie wyższym odkształceniom przy naprężeniu maksymalnym w stosunku do niemodyfikowanego POM, co można powiązać ze zmianami mikrostruktury fazy krystalicznej POM, charakteryzującej się powstawaniem wydłużonych kryształów, które mogą odpowiadać za efekt samowzmocnienia polimeru. Dla takiej anizometrycznej struktury zmienia się wartość i charakter sił kohezji materiału polimerowego, szczególnie w kierunku równoległym do osi zorientowanych kryształów. Większą rolę zaczynają odgrywać siły wiązań kowalencyjnych łańcuchów polimeru tworzących kryształ polimerowy w stosunku do sił van der Waalsa odpowiedzialnych za siły kohezji w innych kierunkach.



Rys. 9. Naprężenie maksymalne i moduł sprężystości wzdłużnej próbek POM i k-2R2M

Fig. 9. Tensile strength and Young modulus of POM and nanocomposites k-2R2M



Rys. 10. Wydłużenie względne przy naprężeniu maksymalnym i przy zerwaniu dla POM i k-2R2M

Fig. 10. Relative elongation at maximum tensile stress and ultimate elongation for POM and k-2R2M

WNIOSKI

Na podstawie badań metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXD) i obserwacji TEM stwierdzono występowanie złożonej struktury charakteryzującej się obecnością obszarów o strukturze uporządkowanej (interkalacyjnej), tworzących przestrzenne układy. Mechanizm powstawania tych układów związany jest z procesem rozwarstwiania pakietów warstw MMT pod wpływem działania sił ścinających w czasie homogenizacji OMMT w stopie polimeru. Sporządzone nanokompozyty POM/OMMT charakteryzowały się znacząco poprawioną charakterystyką mechaniczną w warunkach odkształceń statycznych i dynamicznych. Największą poprawę właściwości mechanicznych uzyskano dla nanokompozytu zawierającego 1% wag. nanonapełniacza. Wraz ze wzrostem zawartości nanona-

 All rights reserved

pełniacza obserwowano obniżanie się wartości maksymalnego naprężenia i modułu sprężystości wzdłużnej. W odniesieniu do nanokompozytów POM efekt wzmocnienia mechanicznego może pochodzić zarówno od zdyspergowanych cząstek nanonapełniacza, jak również może być związany z powstającymi w ich obecności w czasie wtrysku zorientowanymi płytkowymi strukturami krystalicznymi POM. Stanowią one dodatkową fazę wzmacniającą, efektywnie przenoszącą naprężenia mechaniczne i wywołującą synergiczny efekt poprawy właściwości mechanicznych.

LITERATURA

[1] Utracki L.A., Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, Rapra, Shawbury 2004.
[2] Ke Y.C., Stroeve P., Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites, Elsevier, Amsterdam 2005.
[3] Xu W., Ge M., He P., J. Appl. Polym. Sci. 2001, 82, 2281.
[4] Pielichowski K., Leszczyńska A., Polimery 2006, 51, 143.
[5] Leszczyńska A., Pielichowski K. (w przygotowaniu).
[6] Tombacz E., Csanaky C., Illés E., Colloid Polym. Sci. 2001, 279, 484.
[7] Dennis H.R., Hunter D.L., Chang D., Kim S., White J.L., Cho J.W., Paul D.R., Polymer 2001, 42, 9513.
[8] Leszczyńska A., Nanofazowe układy polioksymetylenu (POM) - otrzymywanie, badanie właściwości i zastosowania, Rozprawa doktorska, Politechnika Krakowska 2006.

 All rights reserved