

**TERESA MIKOŁAJCZYK**

**NANOTECHNOLOGIA  
W WYTWARZANIU  
WŁÓKIEN CHEMICZNYCH**

Nanokompozytowe włókna  
z udziałem montmorylonitu

Monografie  
Politechniki Łódzkiej  
Łódź 2010

2010

Nanotechnologia w wytwa

NG107509

KN-wypoi

620,2

**TERESA MIKOŁAJCZYK**

**NANOTECHNOLOGIA  
W WYTWARZANIU  
WŁÓKIEN CHEMICZNYCH**

Nanokompozytowe włókna  
z udziałem montmorylonitu

**Monografie  
Politechniki Łódzkiej**

**Łódź 2010**

Recenzenci: **prof. dr hab. inż. Stefan Boryniec**  
**prof. dr hab. inż. Stefan Połowiński**

**KOMITET REDAKCYJNY**  
**WYDAWNICTWA POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ**

Przewodniczący: **prof. dr hab. inż. Piotr Wodziński**  
Redaktor Naukowy Wydziału: **prof. dr hab. inż. Krzysztof Kowalski**  
Redaktor Serii: **prof. dr hab. inż. Piotr Wodziński**

© Copyright by Politechnika Łódzka 2010



107509

**WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ**  
**90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223**  
**tel/fax 42 684-07-93**  
**e-mail: a-row-1@adm.p.lodz.pl**  
**www.wydawnictwa.p.lodz.pl**

**ISBN 978-83-7283-360-0**

Nakład 200 egz. Ark druk. 9,0. Papier offset. 80 g 70 x 100  
Druk ukończono w maju 2010 r.  
Wykonano w Drukarni Quick-Druk, 90-562 Łódź, ul. Łąkowa 11  
Nr 1935

ODN-001/584/2010

# SPIS TREŚCI

WSTĘP .....	6
<b>NANOKOMPOZYTY POLIMEROWE I WŁÓKNA Z NANOKOMPOZYTÓW Z UDZIAŁEM MONTMORYLONITU .....</b>	<b>8</b>
<b>1. STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI WARSTWOWYCH GLINOKRZEMIANÓW ORAZ OPARTYCH NA ICH BAZIE NANOKOMPOZYTÓW .....</b>	<b>10</b>
1.1. Typy nanokompozytów.....	14
1.2. Metody stosowane do charakterystyki nanokompozytów.....	14
<b>2. METODY OTRZYMYWANIA NANOKOMPOZYTÓW.....</b>	<b>17</b>
2.1. Otrzymywanie nanokompozytu podczas syntezy polimeru (in situ).....	17
2.2. Otrzymywanie nanokompozytów z roztworu polimeru .....	22
2.3. Otrzymywanie nanokompozytów ze stopionego polimeru .....	23
2.4. Nanokompozyty z udziałem poliakrylonitrylu.....	25
2.5. Wnioski dotyczące otrzymywania nanokompozytów .....	26
<b>3. WŁAŚCIWOŚCI NANOKOMPOZYTÓW .....</b>	<b>27</b>
3.1. Właściwości reologiczne stopionych nanokompozytów.....	27
3.2. Właściwości reologiczne roztworów nanokompozytów .....	27
3.3. Właściwości użytkowe nanokompozytów .....	32
3.3.1. Właściwości wytrzymałościowe .....	32
3.3.2. Właściwości termiczne .....	33
3.3.3. Palność nanokompozytów.....	35
3.3.4. Przepuszczalność gazów przez nanokompozyty .....	36
3.3.5. Właściwości biologiczne nanokompozytów .....	37
<b>4. PRZERÓB I ZASTOSOWANIE NANOKOMPOZYTÓW .....</b>	<b>38</b>
4.1. Ogólne prawidłowości procesu formowania włókien metodą z roztworu na mokro w aspekcie wytwarzania włókien z nanokompozytów.....	39
<b>5. WŁÓKNA Z NANOKOMPOZYTU PIA .....</b>	<b>50</b>
5.1. Włókna z nanokompozytu PIA z udziałem MMT - Nanomer PGW.....	52
5.2. Włókna z nanokompozytu PIA zawierające MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym .....	63
5.2.1. Wpływ rozkładu rozciągów w dwuetapowym procesie rozciągania na strukturę i właściwości włókien z nanokompozytu poliimidoamidowego zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym .....	69
5.3. Włókna z nanokompozytu PIA zawierające MMT modyfikowany oktadecyloaminą .....	75
<b>6. ANALIZA PORÓWNAWCZA WPŁYWU ILOŚCI I RODZAJU MONTMORYLONITU NA STRUKTURĘ NADMOLEKULARNĄ, POROWATOŚĆ I WŁAŚCIWOŚCI WŁÓKIEŃ Z NANOKOMPOZYTU POLIIMIDOAMIDOWEGO .....</b>	<b>80</b>



<b>7. WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE I ZAPALNOŚĆ WŁÓKIEN Z NANOKOMPOZYTU PIA .....</b>	<b>93</b>
<b>8. OPTIMALIZACJA PROCESU FORMOWANIA WŁÓKIEN Z NANOKOMPOZYTU PIA .....</b>	<b>100</b>
<b>9. PODSUMOWANIE BADAŃ NAD OTRZYMYWANIEM WŁÓKIEN Z NANOKOMPOZYTU PIA .....</b>	<b>101</b>
<b>10. WŁÓKNA Z NANOKOMPOZYTU PAN Z UDZIAŁEM MMT.....</b>	<b>105</b>
10.1. Wpływ ultradźwiękowego rozpraszania aglomeratów MMT na strukturę i właściwości włókien z nanokompozytu PAN .....	113
<b>11. OPTIMALIZACJA PROCESU WYTWARZANIA WŁÓKIEN Z NANOKOMPOZYTU PAN.....</b>	<b>119</b>
<b>12. PODSUMOWANIE BADAŃ DOTYCZĄCYCH OTRZYMYWANIA WŁÓKIEN Z NANOKOMPOZYTU PAN Z UDZIAŁEM MMT .....</b>	<b>120</b>
<b>13. OCENA OBECNOŚCI I RÓWNOMIERNOŚCI ROZŁOŻENIA MMT NA POWIERZCHNI NANOKOMPOZYTOWYCH WŁÓKIEN POLIAKRYLONITRYLOWYCH ORAZ POLIIMIDOAMIDOWYCH .....</b>	<b>122</b>
<b>ZAKOŃCZENIE.....</b>	<b>127</b>
<b>CYTOWANA LITERATURA.....</b>	<b>128</b>
<b>STRESZCZENIE .....</b>	<b>132</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>133</b>

*Podstawą niniejszego opracowania były wyniki uzyskane w ramach realizacji projektów badawczych finansowanych przez KBN:*

- *projekt sterowany nr 4T08E 08724  
tytuł: Otrzymywanie blokowego poliimidoamidu o charakterze nanokompozytu i formowanie z niego włókien,  
kierownik projektu: dr hab. inż. Teresa Mikołajczyk, prof. PŁ,*
- *projekt promotorski nr 3T08E 03328  
tytuł: Nowej generacji prekursorowe włókna PAN z nanododatkami ceramicznymi,  
kierownik projektu: dr hab. inż. Teresa Mikołajczyk, prof. PŁ,*
- *projekt promotorski nr 3T08E 01029  
tytuł: Wielofunkcyjne termoodporne włókna z nanokompozytu PIA.  
kierownik projektu: dr hab. inż. Teresa Mikołajczyk, prof. PŁ.*

Wszystkim współautorom publikacji  
będących efektem realizacji tych projektów  
oraz ich wykonawcom  
składam serdeczne podziękowania  
za aktywną współpracę.

Autorka

## WSTĘP

Zastosowanie nanotechnologii w wytwarzaniu włókien chemicznych stwarza szerokie możliwości modyfikacji ich właściwości oraz nadania im nowych cech niespotykanych dotąd u włókien klasycznych. Ta modyfikacja i poprawa właściwości obejmuje ich szeroką gamę, począwszy od właściwości mechanicznych, termicznych, elektrycznych, optycznych, magnetycznych, a także zmniejszenia palności bądź wzrostu biodegradowalności w przypadku polimerów ulegających temu procesowi. Uzależnione jest to od budowy chemicznej i rodzaju wprowadzanego do tworzywa nanododatku. Podstawowe znaczenie ma przy tym fakt, iż modyfikację właściwości uzyskuje się już w wyniku wprowadzenia niewielkich ilości w granicach 1-7% nanozwiązków, czyli takich, w których co najmniej jeden z wymiarów zawiera się w granicach do 100 nm.

Włókna, wykazujące obecność rozproszonych w swym tworzywie nanododatków nazywane są ogólnie włóknami z nanokompozytów polimerowych. Zalicza się je do rozwijającej się dynamicznie w ostatnich latach najnowszej generacji włókien chemicznych, mających coraz większe zastosowania w praktyce. Dotyczy to włókien przeznaczonych zarówno do zastosowań tekstylnych, medycznych, jak i technicznych.

Odrębną grupę włókien nowej generacji stanowią nanowłókna, otrzymywane techniką elektroprzędzenia, których średnica jest mniejsza od 1000 nm i zawiera się przeważnie w granicach od kilku do 800 nm. Nie będą one jednak przedmiotem rozważań objętych niniejszym opracowaniem. Szerokie omówienie podstawowych problemów związanych z otrzymywaniem nanowłókien zawarte jest w pracy [1] opartej zarówno o literaturę źródłową, jak i o badania własne autorów, dotyczące otrzymywania nanowłókien celulozowych przy użyciu jako rozpuszczalnika NMMO. Zastosowanie nanotechnologii w wytwarzaniu włókien chemicznych, będące przedmiotem niniejszego opracowania, dotyczyć będzie głównie sposobów wytwarzania włókien nanokompozytowych z różnych tworzyw włóknotwórczych. Oprócz ogólnych wiadomości dotyczących wytwarzania i właściwości nanokompozytów, szczególna uwaga zwrócona będzie na tworzywa, z których włókna formowane są metodą z roztworu na mokro. Specyfika tej metody wymaga w większym stopniu, niż np. w przypadku formowania ze stopu, uwzględnienia wpływu obecności w tworzywie niewłóknotwórczego nanododatku, na mechanizm i przebieg procesu zestalania, wytworzoną po tym etapie strukturę oraz jej podatność na procesy deformacyjne podczas rozciągu plastyfikacyjnego. Od kompleksu zjawisk zachodzących w tych kolejno po sobie następujących procesach uzależniona jest bowiem struktura i końcowe właściwości włókien. Możliwość modyfikacji tych właściwości daje zarówno odpowiednio ukierunkowany dobór parametrów procesowych obu etapów wytwarzania włókien, jak też obecność w tworzywie nanododatków o specyficznych właściwościach i określonych oddziaływaniach z matrycą polimerową. Efektem tego jest uzyskanie często unikatowego połączenia niektórych właściwości, jak np. podwyższonych właściwości sorpcyjnych (wynikających z dużej porowatości) z barierowością na działanie strumienia cieplnego i płomienia – w przypadku włókien z nanokompozytu poliimidoamidowego. Warunkuje to wysoki komfort

użytkowania odzieży ochronnej, wykonanej z takich włókien w warunkach jej pierwszego kontaktu z płomieniem.

Z wytwarzaniem struktury porowatej w prekursorowych włóknach poliakrylonitrylowych, w połączeniu z obecnością odpowiednich nanododatków, związana jest natomiast nie tylko właściwa (ze względu na zastosowania medyczne) struktura włókien węglowych, ale także ich działanie osteoproduktywne i osteokonduktywne, uwarunkowane obecnością takich pierwiastków, jak krzem, wapń, fosfor, pochodzących od wprowadzanych nanododatków. Połączenie możliwości sterowania w szerokim zakresie parametrami technologicznymi procesu wytwarzania włókien (jakie daje metoda formowania z roztworu na mokro) z wykorzystaniem wszystkich walorów nanotechnologii (rodzaju nanopłączeń, ich budowy chemicznej i fizycznej) otwiera nową drogę rozwoju włókien chemicznych najnowszych generacji. Kierunek ten realizowany jest w Zespole Formowania Katedry Włókien Sztucznych PŁ, a wyniki prowadzonych badań są przedmiotem niniejszej monografii, którą podzielono na dwa obszary tematyczne. Pierwsza część dotyczy otrzymywania włókien z nanokompozytów z udziałem montmorylonitu, zaś w drugiej przedstawione zostaną zagadnienia związane z wytwarzaniem włókien zawierających inne ceramiczne nanododatki, bądź metale i ich tlenki oraz nanorurki węglowe.

# NANOKOMPOZYTY POLIMEROWE I WŁÓKNA Z NANOKOMPOZYTÓW Z UDZIAŁEM MONTMORYLONITU

Jednym z najczęściej stosowanych nanododatków, zarówno w przetwórstwie tworzyw polimerowych, jak i wytwarzaniu włókien chemicznych są krzemiany (silikaty) warstwowe. Układy takie, polimer – warstwowe silikaty, zaliczane są do nanokompozytów, a jako silikaty stosowane są różne glinokrzemiany – głównie montmorylonit (MMT) [2]. Modyfikowane glinokrzemianami polimery wzbudzają duże zainteresowanie zarówno ze względów poznawczych, jak i użytkowych, ponieważ często wykazują one znaczną poprawę właściwości w porównaniu z klasycznymi polimerami, bądź z klasycznymi mikro- i makrokompozytami. Ta poprawa obejmuje właściwości mechaniczne, odporność termiczną, zmniejszenie palności, zmniejszenie przepuszczalności gazów oraz wzrost biodegradowalności polimerów ulegających temu procesowi.

Kształtowanie się i poprawę wspomnianych właściwości łączy się ze specyficzną budową warstwową glinokrzemianów, których klasycznym przedstawicielem jest montmorylonit. Montmorylonit wykazuje budowę warstwową, na którą składa się szereg pakietów, zbudowanych z warstw glinokrzemianowych oddzielonych przestrzenią międzywarstwową, o wymiarach nanometrycznych, zwaną galerią. Montmorylonit, podobnie jak inne warstwowe glinokrzemiany, posiada na powierzchni warstw kationy  $\text{Na}^+$  i / lub  $\text{K}^+$ , wskutek czego jest hydrofilowy i dlatego niekompatybilny z większością polimerów. Powoduje to trudności w zdyspergowaniu polimeru pomiędzy warstwami glinokrzemianowymi. Dla uzyskania kompatybilności trzeba wyjściowy montmorylonit zmodyfikować powierzchniowo. Modyfikacja opiera się na wykorzystaniu właściwości wymiennych kationów glinokrzemianu i polega na wymianie jonowej kationu sodowego z alkilowym kationem organicznym. Do tego celu stosowane są alifatyczne aminokwasy i alkilowe sole amoniowe o możliwie długich łańcuchach alifatycznych. Mechanizm działania aminokwasów polega na tym, iż w kwaśnym środowisku następuje przeniesienie protonu z grupy – COOH aminokwasu do grupy –  $\text{NH}_2$ . Na skutek tego następuje proces wymiany kationowej pomiędzy grupą ( $-\text{NH}_3^+$ ) aminokwasu a kationem  $\text{Na}^+$  lub  $\text{K}^+$  glinokrzemianu. W podobny sposób działają kationy amoniowe. Następuje wtedy zmiana właściwości powierzchniowych glinokrzemianu z hydrofilowych na organofilowe. Wnikanie kationów organicznych, połączonych z długimi łańcuchami alkilowymi, powoduje zwiększenie odległości międzywarstwowych. Taka modyfikacja glinokrzemianu warstwowego, np. montmorylonitu sodowego umożliwia wnikanie do przestrzeni międzywarstwowych również innych związków organicznych, w tym także polimerowych, a proces ten nosi nazwę interkalacji [3].

Zmiana charakteru powierzchni na organofilową i zwiększenie odległości międzywarstwowych umożliwia wnikanie do tych przestrzeni również cząsteczek monomerów i przeprowadzenie polimeryzacji „in situ”, co powoduje dalsze zwiększenie



szenie odległości międzywarstwowych. Zarówno wnikanie cząsteczek monomerów połączone z polimeryzacją, jak i wnikanie makrocząsteczek polimerów w przestrzenie międzywarstwowe może w krańcowym przypadku spowodować całkowite rozwarstwienie glinokrzemianu (delaminacje). W nanokompozytach łańcuchy polimeru występują pomiędzy warstwami glinokrzemianu, dając w rezultacie dobrze uporządkowaną strukturę wielowarstwową przemienne występujących warstw polimeru i warstw glinokrzemianu.

Nanokompozyty można otrzymać nie tylko w czasie syntezy polimeru, ale również przez wprowadzenie zmodyfikowanego montmorylonitu do roztworu polimeru, spęcznionego polimeru, bądź do stopionego polimeru [4], a w przypadku wytwarzania włókien bezpośrednio do płynu przędzalniczego. Nanokompozyty budzą wielkie zainteresowanie, głównie z tego względu, iż wykazują znacznie lepsze niektóre właściwości od podstawowego polimeru. Kształtowanie się tych właściwości zależy w dużym stopniu od stosowanych modyfikatorów MMT, szczególnie od długości łańcuchów alifatycznych i stosunku ilościowego modyfikatora do MMT. Większa długość łańcuchów alifatycznych sprzyja procesowi interkalacji. W interkalowanym MMT odległości międzywarstwowe są większe niż jeden nanometr i dochodzą do kilkunastu nanometrów, natomiast grubość pakietów jest rzędu kilkudziesięciu nanometrów. Umożliwia to uzyskanie wyższego stopnia dyspersji w matrycy polimerowej i silne rozwinięcie powierzchni międzyfazowej, znacznie większe niż w tradycyjnych kompozytach. Uważa się, iż specyficzne właściwości nanokompozytów związane są właśnie z tym silnym rozwinięciem powierzchni międzyfazowej. Publikowane w literaturze przedmiotu prace dotyczące nanokompozytów posiadają głównie charakter badań podstawowych i koncentrują się nad opracowaniem sposobów otrzymywania nanokompozytów z coraz to większej liczby różnych polimerów, uzyskaniem ich budowy typu nano i określeniu zmian właściwości w porównaniu z właściwościami odpowiedniego polimeru. Szeroki przegląd literatury źródłowej dotyczącej otrzymywania nanokompozytów z różnych polimerów z udziałem MMT zawarty jest w pracach [5, 6] oraz w monografii [7].

W niniejszym opracowaniu zagadnienia związane z wytwarzaniem włókien z nanokompozytu z udziałem MMT zostaną przedstawione w oparciu o wyniki badań własnych, realizowanych w Zespole Formowania Katedry Włókien Sztucznych dla dwóch różnych polimerów: poliimidoamidu i poliakrylonitrylu, przeznaczonych do zastosowań tekstylnych bądź stanowiących prekursor do otrzymywania włókien węglowych do zastosowań medycznych.

# 1. STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI WARSTWOWYCH GLINOKRZEMIANÓW ORAZ OPARTYCH NA ICH BAZIE NANOKOMPOZYTÓW

Typowymi przedstawicielami warstwowych glinokrzemianów są: montmorylonit, hektorit i saponit, przy czym największe praktyczne znaczenie posiada montmorylonit. Należą one do ogólnej rodziny 2:1 warstwowych silikatów, ponieważ ich struktura krystaliczna składa się z warstw utworzonych z 2-tetrahedralnie skoordynowanych atomów krzemu połączonych z 1 cząsteczką oktahedralnego płaskiego wodorotlenku glinu lub magnezu. Grubość jednej warstwy wynosi około 1 nm, a wymiary płaskie warstw leżą w granicach od 30 nm do kilkudziesięciu mikronów (rys. 1.1).

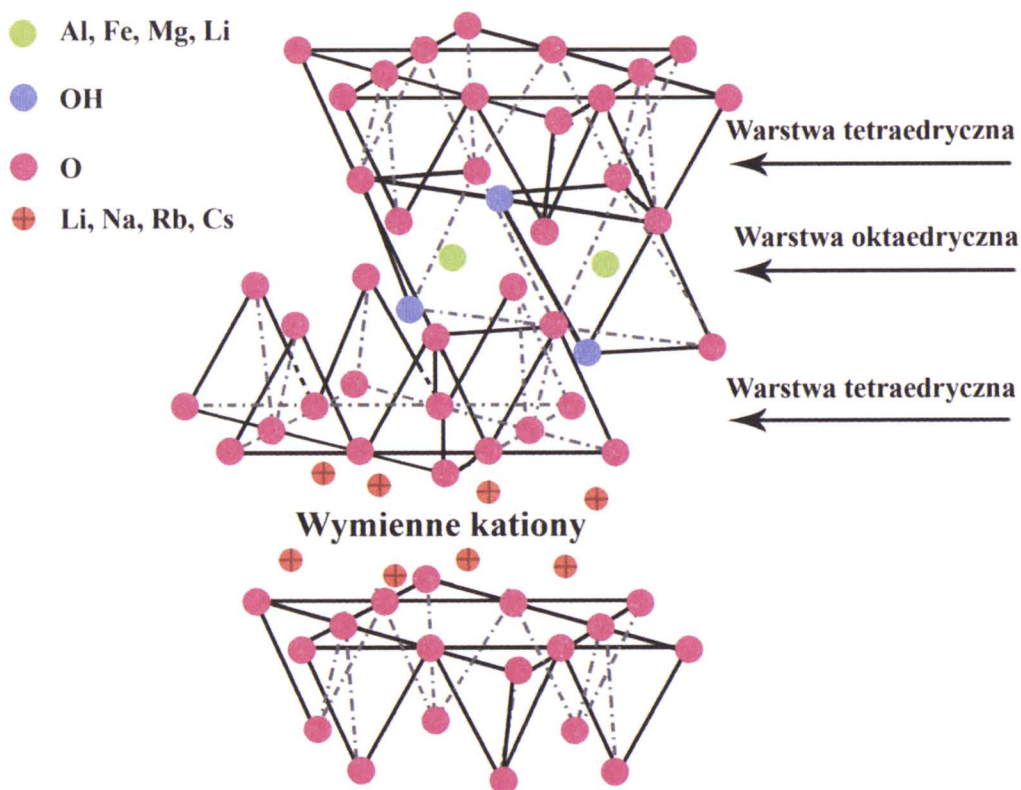
Wspomniane warstwy uporządkowane są w sposób regularny, a wolne przestrzenie między nimi zostały nazwane galeriami. Wewnątrz galerii występują zdolne do wymiany jonowej kationy  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  lub  $\text{Li}^+$ , które w pewnym sensie równoważą ładunki ujemne generowane w samych warstwach silikatowych. W związku z tym ważną właściwością omawianych warstwowych glinokrzemianów jest tzw. „kationowa pojemność wymienna” (symbol angielski CEC), którą wyraża się ilością milirównoważników kationu na 100 g minerału (mequiv/100 g). Ze względu na możliwość otrzymywania nanokompozytów, podstawowe znaczenie mają dwie właściwości warstwowych silikatów: pierwszą jest zdolność dyspergowania w macrycy polimerowej cząstek silikatów, aż do dyspersji w postaci indywidualnych warstw, a drugą kationowa pojemność wymienna, nazywana zazwyczaj po prostu „zdolnością jonowymienną”. Od wielkości tej zależy zmiana właściwości powierzchniowych silikatów z hydrofilowych na organofilowe.

Tabela 1.1 [7] zawiera wzory chemiczne i charakterystyczne parametry trzech wspomnianych warstwowych glinokrzemianów.

Tabela 1.1. Wzory chemiczne i charakterystyczne parametry trzech typów warstwowych glinokrzemianów [7]

2:1 silikaty warstwowe	Wzór chemiczny	CEC [meq/100 g]	Długość cząsteczki [nm]
Montmorylonit	$\text{M}_x(\text{Al}_{4-2}\text{Mg}_2)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	110	100 - 150
Hektorit	$\text{M}_x(\text{Mg}_{6-2}\text{Li}_2)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	120	200 - 300
Saponit	$\text{M}_x\text{Mg}_6(\text{Si}_{8-2}\text{Al}_2)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	86,6	50 - 60

M – kation jednowarstwowy, x – stopień podstawienia izomorficznego (od 0,5 do 1,3).



Rys. 1.1. Struktura krzemianów trójwarstwowych 2:1 [7]

Podstawą otrzymywania nanokompozytów opartych na warstwowych silikatach są silne oddziaływania powierzchniowe pomiędzy polimerem i silikatem, które powodują, iż faza organiczna i nieorganiczna zostają zdyspergowane na poziomie nanometrycznym. W związku z tym nanokompozyty wykazują unikatowe właściwości, niespotykane w samych polimerach lub w konwencjonalnych kompozytach [8-10]. Warunkiem zdyspergowania składników nanokompozytu na poziomie nanometrycznym jest zmiana właściwości hydrofilowych warstwy silikatowej na właściwości organofilowe. Można to uzyskać przez reakcję wymiany kationów  $\text{Na}^+$  lub  $\text{K}^+$  z surfaktantami zawierającymi pierwszo-, drugo-, trzecio- lub czwartorzędowe kationy alkiloamoniowe lub alkilofosfoniowe. Następuje wtedy obniżenie energii powierzchniowej nieorganicznego składnika, poprawa „zwilżalności” matrycy polimerowej i zwiększenie odległości międzywarstwowych MMT. Modyfikacja taka prowadzi w konsekwencji do procesu interkalacji modyfikatora w przestrzeniach międzywarstwowych MMT. Poza tym kationy alkiloamoniowe lub alkilofosfoniowe mogą w niektórych przypadkach tworzyć grupy funkcyjne reagujące z matrycą polimerową, co zwiększa wytrzymałość na granicy pomiędzy silikatem i matrycą polimerową. Charakterystykę strukturalną modyfikowanych warstwowych silikatów, jak i otrzymanych z ich udziałem nanokompozytów można uzyskać na podstawie szerokokątowej dyfrakcji promieni rentgenowskich (WAXS). Metoda ta pozwala na oznaczenie odległości międzywarstwowych oraz sposobu ułożenia i konfiguracji łańcuchów alkilowych. Yong Yang i współpracownicy [11] przeprowadzili obszerne badania nad wpływem różnego rodzaju czynników modyfikujących (interkalujących)

na strukturę zmodyfikowanego montmorylonitu MMT. Stosowali oni następujące związki jako modyfikatory (skrótowa nazwa podana w nawiasie):

1. kwas p-aminobenzoesowy (Ar NCO),
2. kwas aminoheksanowy (6NCO),
3. etanoloaminę (HONH),
4. dodecyloaminę (12 CNH),
5. heksadecyloaminę (16 CNH),
6. heksadecylotrójmetyloaminę (HDTMA),
7. N, N-dimetyloaminoetyloetakrylan (DMAEM).

Na podstawie wyników uzyskanych z badań rentgenograficznych metodą WAXS obliczono odległości między płaszczyznami silikatowymi montmorylonitu w zależności od rodzaju czynnika modyfikującego i jego ilości. Odległość międzypłaszczyznowa wyjściowego Na<sup>+</sup> MMT wynosiła  $d = 1,26$  nm.

Odległości uzyskane dla zmodyfikowanego różnymi modyfikatorami MMT podano w poniższym zestawieniu:

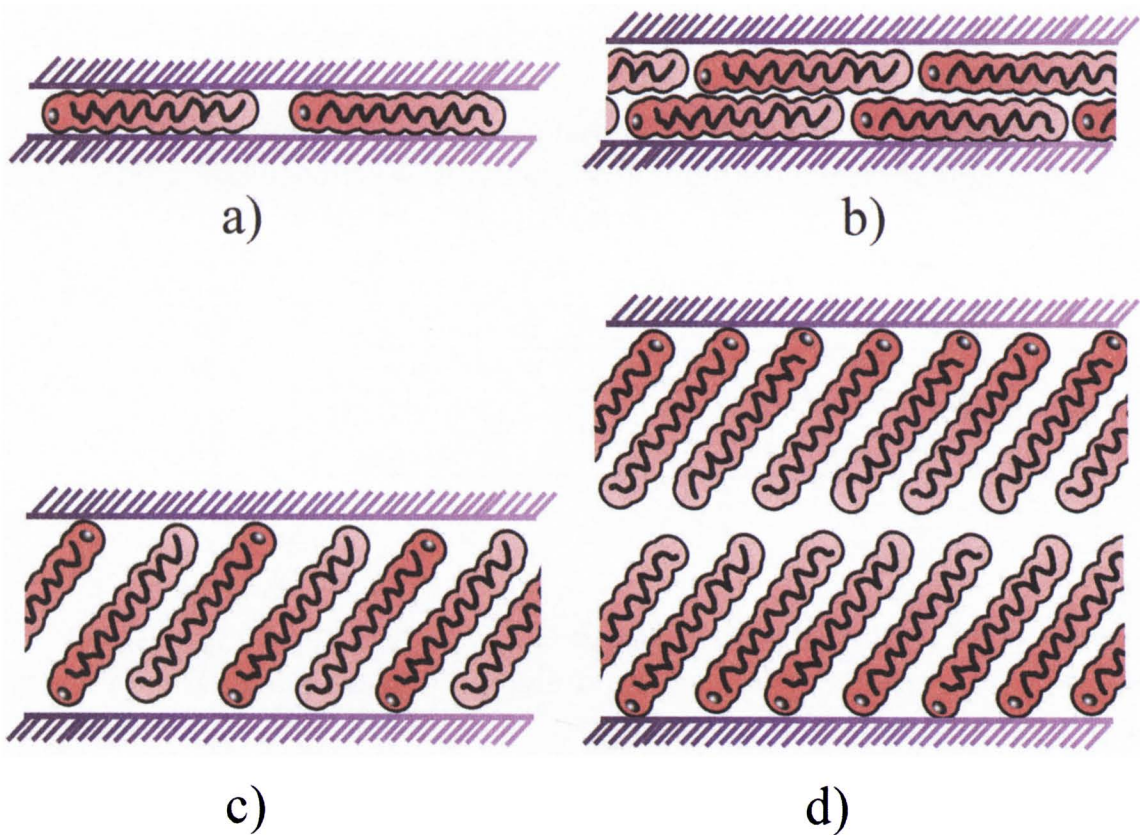
- |             |                  |
|-------------|------------------|
| 1. (Ar NCO) | – 1,27 nm        |
| 2. (6 NCO)  | – 1,33 – 4,96 nm |
| 3. (HONH)   | – 1,29 nm        |
| 4. (12 CNH) | – 1,47 – 2,87 nm |
| 5. (16 CNH) | – 1,50 – 3,70 nm |
| 6. (HDTMA)  | – 1,89 – 4,05 nm |
| 7. (DMAEM)  | – 1,42 – 2,26 nm |

Stwierdzono, że dla niektórych modyfikatorów odległość między płaszczyznami wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcuchów alkilowych. Zmodyfikowany MMT stosowano następnie do otrzymywania nanokompozytów polimerowych.

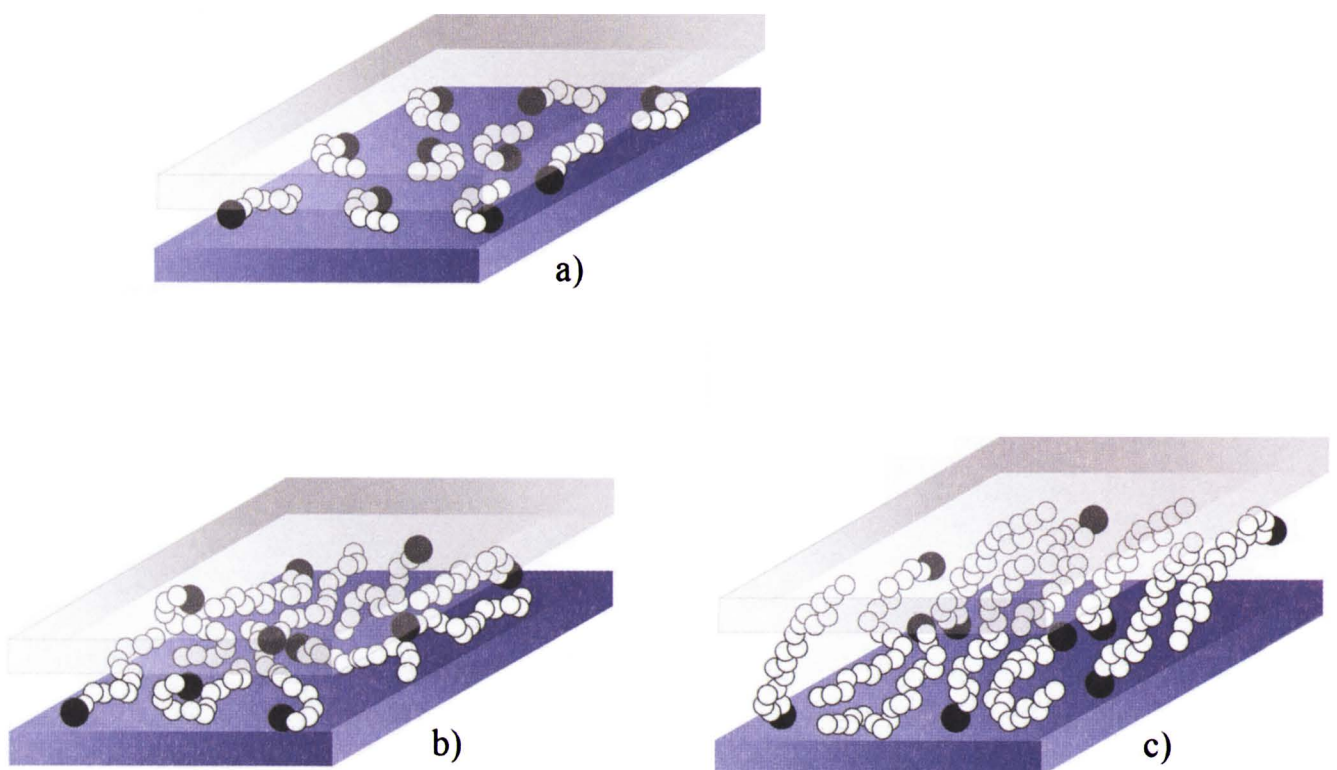
Wprowadzając pomiędzy warstwy krzemianu surfaktant należy uwzględnić ujemny ładunek powierzchni krzemianu, który wpływa na sposób jego przyłączenia. „Głowa” surfaktanta, którą może być grupa alkiloamoniowa, umiejscawia się przy powierzchni krzemianu, a tym samym pozostawia organiczny „ogon” odchodzący od powierzchni. Przeprowadzone badania przy użyciu WAXS wykazały, iż w przypadku łańcuchów alkilowych mogą one leżeć równolegle do warstw silikatowych, tworząc mono- lub biwarstwy albo też mogą być usytuowane radialnie do warstw silikatowych tworząc ugrupowania mono- lub bimolekularne (rys. 1.2) [12]. Jednakże struktura ta została podważona przez Vaia na podstawie badań FTIR [13]. Udowodnił on, iż struktura ta jest bardziej złożona, a łańcuchy alkilowe mogą wykazywać różne ułożenie w zależności od interwarstwy lub długości łańcucha (rys. 1.3).

W miarę zmniejszenia gęstości upakowania łańcuchów alkiloamoniowych oraz liczby atomów węgla w łańcuchach, a także przy wzroście temperatury, interkalowane cząsteczki przyjmują strukturę mniej uporządkowaną – cieczipodobną lub zbliżoną do ciekłokrystalicznej. Dłuższe łańcuchy alkiloamoniowe i większa gęstość ładunku w przestrzeni międzywarstwowej MMT przyczyniają się do zwiększenia odległości pomiędzy płytkami glinokrzemianu.





Rys. 1.2. Rodzaje ułożeń surfaktanta: a) monowarstwowe, b) biwarstwowe, c) radialne monomolekularne ugrupowanie, d) radialne bimolekularne ugrupowanie [12]



Rys. 1.3. Modele agregacji łańcuchów alkilowych: a) krótkie łańcuchy, b) średnie łańcuchy, c) długie łańcuchy [13]



Odległości międzywarstwowe  $d_{001}$  dla glinokrzemianów interkalowanych solami amoniowymi wyznaczone metodą WAXS [14] podano w tabeli 1.2.

Tabela 1.2. Odległości międzywarstwowe  $d_{001}$  dla glinokrzemianów interkalowanych solami amoniowymi, wyznaczone metodą WAXS [14]

$d_{001}$	Liczba atomów węgla	Typ struktury	Glinokrzemian
13,8 Å	8 – 10	monowarstwa	MMT
15,6 Å	12	biwarstwa	MMT
18,0 Å	18	pseudotriwarstwa	MMT
28,6 Å	16	typ parafiny	wermikulit

## 1.1. Typy nanokompozytów

Rozpatrując ogólnie możliwe do uzyskania nanokompozyty można w zależności od oddziaływań międzyfazowych pomiędzy matrycą polimerową i krzemianem warstwowym rozróżnić ich trzy podstawowe typy.

- Nanokompozyty interkalowane

W interkalowanych nanokompozytach przenikanie matrycy polimerowej i warstwowego krzemianu zachodzi w sposób regularnie krystalograficzny. Interkalowane nanokompozyty stanowią interwarstwę składającą się z kilku molekularnych warstw polimeru. Oznacza to, iż polimer znajduje się pomiędzy równoległymi warstwami krzemianu.

- Nanokompozyty flokulowane

Nanokompozyty flokulowane w zasadzie są podobne do interkalowanych. Jednak czasami warstwy silikatowe ulegają flokacji (kłaczkowaniu) na skutek oddziaływania końcowych grup hydroksylowych warstw silikatowych.

- Nanokompozyty eksfoliowane

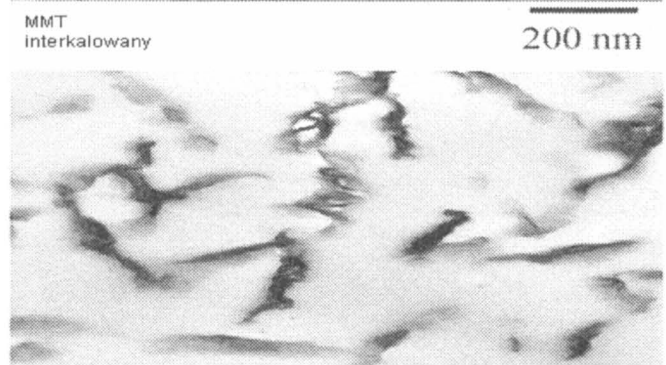
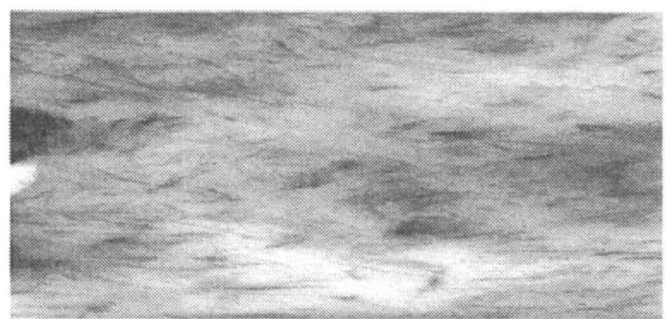
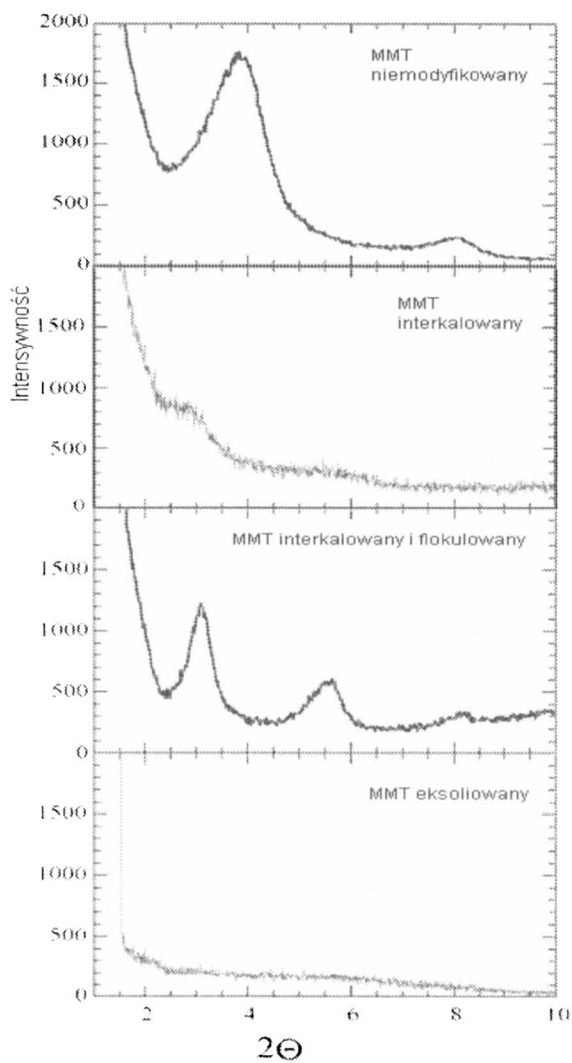
Nanokompozyty te różnią się od poprzednich tym, iż występują tutaj pojedyncze warstwy silikatowe rozproszone w matrycy polimerowej, a średnia odległość między nimi zależy od ładunku silikatu (poszczególne warstwy krzemianu są bezładnie rozrzucone w matrycy polimerowej). Zwykle zawartość eksfoliowanego krzemianu w nanokompozycie jest znacznie mniejsza niż w interkalowanym.

## 1.2. Metody stosowane do charakterystyki nanokompozytów

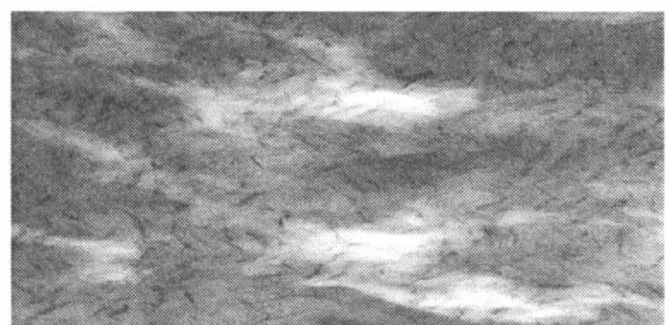
Podstawową metodą służącą do charakterystyki nanokompozytów jest szeroko-kątowa dyfrakcja rentgenowska (WAXS), oprócz tego często stosuje się również transmisyjną mikrografię elektronową (TEM) [15]. Metoda WAXS pozwala na podstawie pozycji, kształtu i intensywności uzyskanych refleksów rentgenowskich, rozproszonych na warstwach silikatowych, na określenie czy są one interkalowane

czy eksfoliowane. Pozwala również na określenie struktury przestrzennej warstw silikatowych oraz odległości pomiędzy nimi, zarówno w wyjściowym silikacie, jak i w nanokompozycie, w zakresie od 1 do 4 nm. Uzupełnieniem tych badań są obrazy TEM, które pozwalają na poznanie struktury wewnętrznej i przestrzennego rozproszenia różnych faz oraz defektów struktury.

Na rysunku 1.4 pokazano przykładowo dyfraktogramy i odpowiadające im obrazy (TEM) dla trzech rodzajów wymienionych wyżej nanokompozytów.



MMT interkalowany i flokulowany 200 nm



MMT eksfoliowany 200 nm

Rys. 1.4. Dyfraktogramy i odpowiadające im obrazy (TEM) dla trzech rodzajów wymienionych wyżej nanokompozytów [7]

Badania metodą WAXS zostały uzupełnione zastosowaniem małokątowego rozproszenia promieni rentgenowskich (SAXS). Połączenie techniki pomiarowej WAXS z SAXS pozwala na określenie trójwymiarowej orientacji organicznych i nieorganicznych elementów struktury nanokompozytów. Interpretacja wyników jest jednak dość trudna i wymaga zaawansowanej analizy matematycznej. Połączenie obu metod daje kompletny obraz struktury wewnętrznej nanokompozytu,

bowiem metoda SAXS jest dokładniejsza od WAXS w zakresie niskich kątów  $2\theta$ . Ostatnio w literaturze pojawiły się informacje o zastosowaniu również magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) ( $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ ) do badania nanokompozytu, szczególnie typu eksfoliowanego [17]. W celu pełnej charakterystyki nanokompozytu polimerowego należy także dokonać analizy termicznej. Metoda ta stosowana jest w celu potwierdzenia poprawy odporności termicznej nanokompozytów w porównaniu z polimerami niezawierającymi MMT.

## 2. METODY OTRZYMYWANIA NANOKOMPOZYTÓW

Metody otrzymywania nanokompozytów z udziałem MMT można podzielić na trzy grupy:

- otrzymywanie w czasie syntezy polimeru (in situ) najczęściej w czasie polimeryzacji,
- otrzymywanie z roztworu polimeru,
- otrzymywanie ze stopionego polimeru.

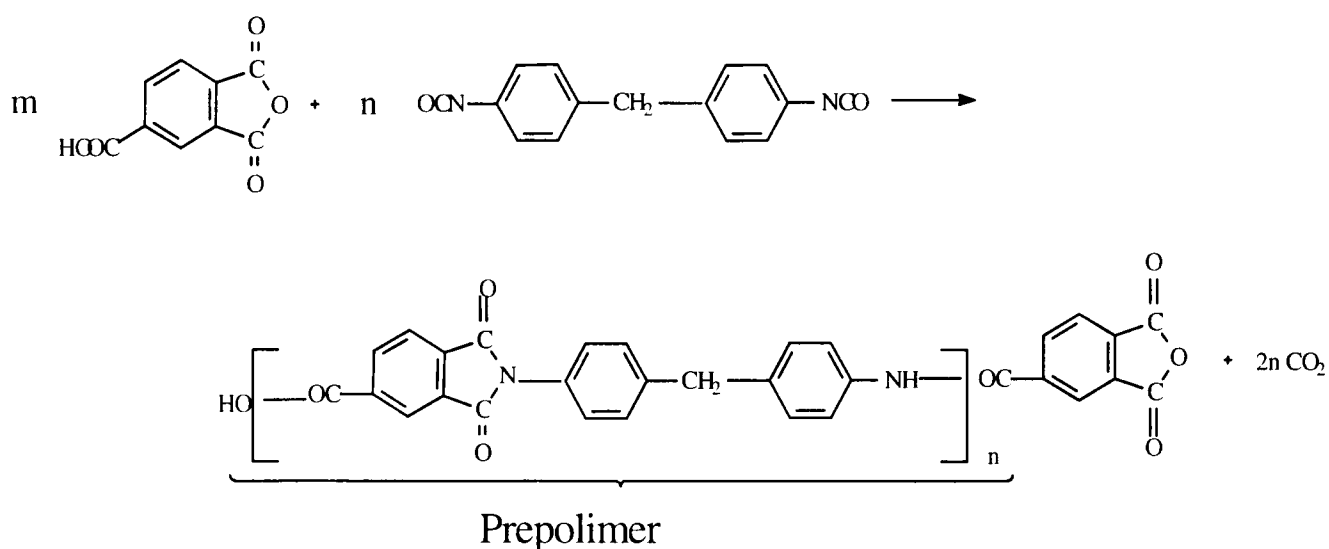
W związku z opracowanym w ramach realizacji projektu badawczego 7508E05018 sposobem syntezy modyfikowanego poliimidoamidu i zastosowaniem roztworu poreakcyjnego do bezpośredniego formowania włókien [18] zakładano, iż proces interkalacji i otrzymywanie nanokompozytu powinny w tym przypadku odbywać się w czasie od syntezy do filtracji roztworu przedzalniczego.

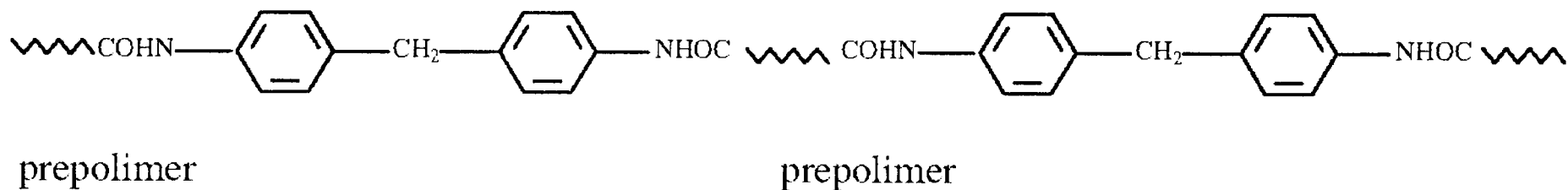
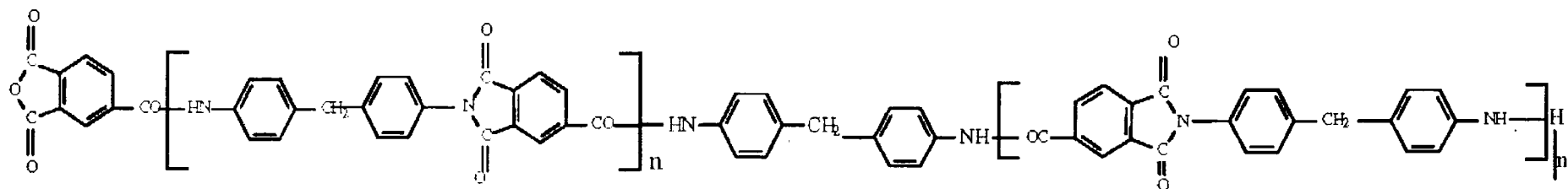
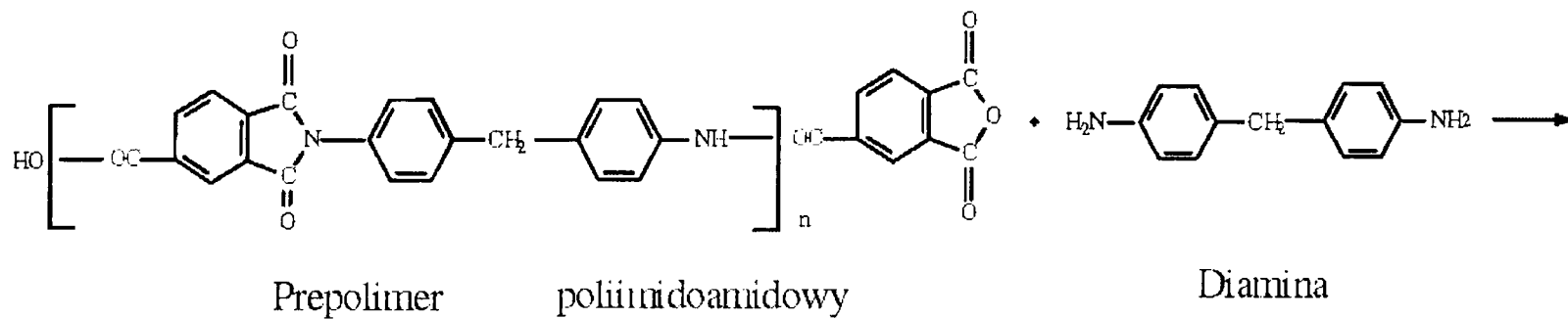
Z teoretycznych przesłanek wynika, iż interkalacja powinna lepiej przebiegać w etapie syntezy, ponieważ cząsteczki monomerów o stosunkowo niewielkich rozmiarach mogą łatwiej przenikać w przestrzenie międzywarstwowe niż znacznie od nich większe makrocząsteczki polimeru. Nie można jednak było przewidzieć, czy w konkretnym przypadku obecność MMT na etapie syntezy nie będzie zakłócać jej przebiegu. Należało więc uwzględnić drugą możliwość, to znaczy wprowadzanie MMT do roztworu poreakcyjnego, po uprzednim jego zdyspergowaniu w rozpuszczalniku N-metylopyrolidonie (NMP).

### 2.1. Otrzymywanie nanokompozytu podczas syntezy polimeru (in situ)

W ramach realizowanego projektu badawczego nr 4T08E08724, dotyczącego wytwarzania włókien z nanokompozytu poliimidoamidowego (PIA), podjęto próbę wprowadzenia MMT (Nanomer PGW) w trakcie syntezy zachodzącej w dwóch etapach [19].

W pierwszym etapie zachodzi reakcja dwuizocyjanianu z niewielkim nadmiarem bezwodnika kwasu trimelitowego [18].







W wyniku tej reakcji, prowadzonej w środowisku rozpuszczalnika N-metylo-pyrolidonu (NMP) powstaje małowcząsteczkowy poliimidoamid – prepolimer zakończony grupami karboksylowymi i/lub bezwodnikowymi.

W drugim etapie zachodzi reakcja pomiędzy prepolimerem i niewielką ilością diamino-difenyleno-metanu i następuje „zszywanie” makrocząsteczek prepolimeru modyfikatorem – diamina, prowadzące do otrzymania wielkocząsteczkowego poliimidoamidu. Reakcje mogą zachodzić pomiędzy grupami aminowymi diaminy i grupą karboksylową lub bezwodnikową prepolimeru. Można przypuszczać, iż zachodzą również równoległe reakcje z obu grupami. Dla uproszczenia opisu przedstawiono tylko schemat reakcji pomiędzy grupami aminowymi i karboksylowymi.

Można przyjąć, iż otrzymany wielkocząsteczkowy poliimidoamid posiada budowę blokową, ponieważ występują w nim na przemian bloki prepolimeru i łączące je wiązania amidowymi reszty diaminy. Schematycznie budowę tę można przedstawić następująco:

Budowa poliimidu została potwierdzona badaniami spektrofotometrycznymi w podczerwieni zamieszczonymi w sprawozdaniu z projektu badawczego [19].

Ze względu na wykorzystanie roztworu poreakcyjnego bezpośrednio do formowania włókien oraz etapowości procesu syntezy, możliwe jest wprowadzenie MMT zarówno w poszczególnych etapach procesu, jak i po jej zakończeniu. Stosowano trzy warianty wprowadzania MMT (Nanomer PGW) polegające na:

- sporządzaniu zawiesiny MMT w rozpuszczalniku, do której następnie wprowadzono monomery, realizując proces syntezy w takim układzie reakcyjnym,
- wprowadzeniu MMT w drugim etapie syntezy (po uzyskaniu w pierwszym etapie małowcząsteczkowego reaktywnego prepolimeru),
- wprowadzeniu MMT po zakończonej syntezie po uprzednim wychłodzeniu mieszaniny reakcyjnej.

Powstały poliimidoamid może być zakończony grupami aminowymi i kwasowymi lub bezwodnikowymi (stabilizatorem masy cząsteczkowej był bezwodnik ftalowy).

Stosowanie wariantu pierwszego stwarza teoretycznie większą możliwość interkalacji poliimidoamidu w zmodyfikowanym montmorylonicie. Po wnikięciu cząsteczek monomeru, wzrost łańcuchów makrocząsteczek powinien zachodzić w przestrzeniach międzywarstwowych MMT.

Realizacja wariantu drugiego zakłada wnikięcie w te przestrzenie prepolimeru i dalszy wzrost jego makrocząsteczek.

Stosowanie wariantu trzeciego nie wyklucza możliwości usytuowania poliimidoamidu w przestrzeniach międzywarstwowych, jednak prawdopodobieństwo otrzymania interkalowanego nanokompozytu jest mniejsze.

Z analizy porównawczej dyfraktogramów WAXS otrzymanych dla błonek uzyskanych z roztworów, do których MMT wprowadzano zgodnie z trzema stosowanymi wariantami, z dyfraktogramami MMT (Nanomer PGW) oraz roztworu bez dodatku wynikają poniższe spostrzeżenia [19].

Na dyfraktogramach otrzymanych z błonki uzyskanej z roztworu modyfikowanego PIA bez nanododatku brak jest pików krystalicznych. Widoczne są jedynie dwa szerokie halo amorficzne. Pierwsze jest zlokalizowane przy kącie  $2\theta \approx 20^\circ$ , a drugie słabiej widoczne przy kącie  $2\theta \approx 40^\circ$ .

Na dyfraktogramie MMT (Nanomer PGW) widoczny jest silny refleks występujący przy kącie  $2\theta \approx 3,4^\circ$  związany z periodycznością warstwowej struktury MMT. Z prawa Bragga wynika, że odległość bazowa tej struktury (okres) wynosi  $d = 23,8 \text{ \AA}$ . Uległa ona zmniejszeniu do wartości  $d = 14,7 \text{ \AA}$ , dla błonki uzyskanej z roztworu otrzymanego według wariantu pierwszego wprowadzania MMT. Dla błonek uzyskanych z roztworów, do których MMT wprowadzono w drugim etapie syntezy oraz po jej zakończeniu, refleks ten położony jest przy analogicznym kącie i także przesunięty w porównaniu do refleksu montmorylonitu w kierunku wyższych kątów. Zmniejszenie odległości bazowej z  $23,8 \text{ \AA}$  do  $14,47 \text{ \AA}$  w przypadku wprowadzenia MMT w postaci zawiesiny w rozpuszczalniku przed rozpoczęciem syntezy świadczy o tym, że już w tym etapie dochodzi do zmniejszenia odległości międzywarstwowej. Występujące „zapadanie się” struktur warstwowych związane jest z częściowym usunięciem organicznego modyfikatora pomiędzy tych warstw. Uniemożliwia to praktycznie wniknięcie monomerów i wzrost łańcucha polimeru w przestrzeniach międzywarstwowych MMT, a więc interkalację poliimidoamidu w MMT. Uznano więc [19], że właściwym sposobem otrzymywania nanokompozytu PIA jest wprowadzenie MMT do roztworu poreakcyjnego, po zakończeniu syntezy.

Zjawisko zmniejszania się odległości międzywarstwowych, różnie modyfikowanego MMT stwierdzono także w pracy poświęconej otrzymywaniu nanokompozytów poliimidowych (metodą *in situ*) [20]. W pracy tej jako warstwowy silikat stosowano MMT, który modyfikowano heksadecyloaminą (C-16), ponieważ dawała ona lepsze wyniki niż używana przez autorów w poprzedniej pracy dodecyloamina (C-12). Zdolność wymienna stosowanego  $\text{Na}^+$  MMT wynosiła 119 milirówn/100 g. Zmodyfikowany  $\text{C}_{16}$  – MMT wprowadzono do roztworu poliaminokwasu, z którego otrzymywano błonki. Produkt następnie poddawano procesowi cyklizacji w temp. około  $250^\circ\text{C}$ , prowadzącemu do powstania poliimidu w postaci nanokompozytu.  $\text{C}_{16}$  – MMT dodawano w ilości 1 do 8% wagowych w stosunku do ilości powstałego poliimidu.

Badania rentgenograficzne metodą WAXS wykazały, iż odległości międzywarstwowe modyfikowanego glinokrzemianu  $\text{C}_{16}$  – MMT są dwa razy większe ( $d = 25,96 \text{ \AA}$ ). Natomiast w otrzymanym nanokompozycie odległości międzywarstwowe są nieco mniejsze niż w  $\text{Na}^+$  MMT, co autorzy tłumaczą wpływem warunków imidyzacji, w tym głównie temperatury, na występujące zjawisko zapadania się galerii. Właściwości mechaniczne i termiczne nanokompozytu zawierającego niewielkie ilości MMT były znacznie lepsze niż samego poliimidu. Odznaczał się on również mniejszą przepuszczalnością pary wodnej.

Horu-Lang-Tyan i inni [21] przeprowadzili ciekawe badania, mające na celu wyjaśnienie, czy MMT zdyspergowany w skali nano w poliaminokwasie wpływa na szybkość procesu imidyzacji podczas otrzymywania nanokompozytów poliimidowych.

Stosowali oni Na<sup>+</sup> MMT o kationowej zdolności wymiennej 76,4 meq/100 g, który modyfikowali za pomocą p-fenylendiaminy. Badania metodą WAXS wykazały, iż odległość międzywarstwowa w modyfikowanym MMT wynosi 15,49 Å, natomiast w nanokompozycie poliaminokwas/MMT warstwy silikatowe zostały eksfoliowane. Badania przebiegu procesu imidyzacji za pomocą analizy widm w podczerwieni (FTIR) wykazały, iż obecność eksfoliowanego MMT w ilościach od 2% do 7% w stosunku do poliaminokwasu obniża znacznie temperaturę imidyzacji i skraca czas jej trwania w porównaniu z imidyzacją samego poliaminokwasu. Przy 2% zawartości MMT temperaturę imidyzacji można było obniżyć z 300°C do 250°C, a czas trwania procesu zmniejszyć do 15 min.

Otrzymanie nanokompozytów sposobem „in situ” stosowane jest też podczas polimeryzacji ε-kaprolaktamu i prowadzi do uzyskania nanokompozytu PA6/MMT [22]. W tym przypadku do interkalacji monomeru, tj. ε-kaprolaktamu stosuje się Na<sup>+</sup>MMT zmodyfikowany jednym z ω-aminokwasów o liczbie grup CH<sub>2</sub> od 2 do 18. Zastosowanie tego rodzaju kwasów posiada tę dodatkową zaletę, iż powodują one pękanie pierścienia laktamowego i katalizują polimeryzację ε-kaprolaktamu, przy czym im więcej grup CH<sub>2</sub> w aminokwasie, tym silniej występuje zjawisko pękania pierścienia [23].

Podobną technikę zastosowali Chen i współpracownicy [24] podczas otrzymywania segmentowych nanokompozytów poliuretanowych.

Pantoustier i współpracownicy [25] porównywali wpływ niemodyfikowanego MMT i modyfikowanego kwasem ω-aminododekanowym na otrzymywanie nanokompozytu na bazie ε-kaprolaktamu. W pierwszym przypadku uzyskali poliamid 6 o masie cząsteczkowej 4800, a w drugim 7800, zaś porównanie ich dyfraktogramów WAXS wykazało, iż w obu przypadkach powstają struktury interkalowane.

Otrzymywanie nanokompozytów metodą „in situ” znajduje najczęściej zastosowanie w przypadku polimeryzacji. W literaturze wymienione jest otrzymywanie nanokompozytów z polimetakrylanu metylu i jego kopolimerów, z polistyrenu, polipropylenu, polietylenu i innych.

Przykładowo praca Syed Qutubuddina i współpracowników [26] dotyczy otrzymywania nanokompozytu polistyrenowego na drodze polimeryzacji emulsyjnej przy użyciu reaktywnego surfaktantu.

Do badań stosowano Na<sup>+</sup> MMT o zdolności wymiennej 90 milirówn/100 g. Jako modyfikator MMT użyto surfaktant w postaci soli amoniowej winylobenzylododecydimetyloaminy (VDAC).

Badania metodą WAXS wykazały, iż odległość międzywarstwowa w Na<sup>+</sup> MMT wynosiła  $d = 0,99$  nm, a odległość w zmodyfikowanym MMT czyli VDAC-MMT wzrosła do  $d = 1,92$  nm.

W nanokompozycie przy zawartości 5% MMT na dyfraktogramie WAXS nie stwierdzono obecności charakterystycznego piku, występował tylko lekki garb, co wskazywało na częściową eksfoliację.

Otrzymany nanokompozyt polistyrenowy wykazywał wyższą temperaturę zeszklenia ( $T_g = 103^\circ\text{C}$ ) od temperatury zeszklenia zwykłego polistyrenu ( $T_g = 98^\circ\text{C}$ ); również moduł dynamiczny nanokompozytu był wyższy niż w przypadku zwykłego polistyrenu.

Otrzymywanie nanokompozytów metodą „in situ” może być zrealizowane również w przypadku reakcji polikondensacji.

Przykładem może być praca Chung-Cheng-Li i współpracowników [27] poświęcona otrzymywaniu multiblokowych nanokompozytów poliestrowoeterowych (TPEE).

W pracy tej stosowano  $\text{Na}^+\text{MMT}$  o zdolności wymiennej 100 milirówn/100 g, który modyfikowano bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym, użytym w niewielkim nadmiarze w stosunku do  $\text{Na}^+\text{MMT}$ . Badania rentgenograficzne metodą WAXS wykazały, iż odległości międzywarstwowe w zmodyfikowanym MMT są rzędu 1,91 nm, natomiast w przypadku nanokompozytu TPEE wynoszą 3,42 nm, co wskazuje na dobrze przebiegający proces interkalacji. Otrzymane nanokompozyty wykazywały lepsze właściwości mechaniczne od samego TPEE. Najwyższe wartości wytrzymałości i modułu Younga otrzymano dla nanokompozytów o zawartości 3-5% MMT.

## 2.2. Otrzymywanie nanokompozytów z roztworu polimeru

Otrzymywanie nanokompozytów tą metodą możliwe jest jedynie dla niektórych układów polimer/rozpuszczalnik, ponieważ jest to związane z termodynamicznymi warunkami wypierania cząsteczek rozpuszczalnika z przestrzeni międzywarstwowych MMT przez makrocząsteczki polimeru. Metoda ta zastosowana została przez Yano i innych [28, 29] do otrzymywania nanokompozytów poliimidowych z roztworu poliaminokwasu w DMAc i dyspersji zmodyfikowanego MMT również w DMAc. Do modyfikacji MMT stosowano szereg różnych związków, z których najlepszymi okazały się: sól amoniowa dodecyloaminy ( $12\text{CH}_3\text{-MMT}$ ), sól amoniowa kwasu 12-aminododekanowego ( $12\text{COOH - MMT}$ ) i chlorek n-decylotrimetyloamoniowy ( $\text{C10A-MMT}$ ). Szczególnie dobrze dyspergowana się w DMAc  $12\text{-CH}_3\text{-MMT}$ . Zawiesinę zmodyfikowanego MMT wprowadzano do roztworu poliaminokwasu w DMAc i prowadzono proces imidyzacji. Badania otrzymanych nanokompozytów poliimidowych metodą WAXS wykazały, iż w przypadku zastosowania  $12\text{CH}_3\text{-MMT}$  powstaje struktura prawie całkowicie eksfoliowana, natomiast w przypadku  $12\text{COOH-MMT}$  i  $\text{C10A-MMT}$  część MMT nie uległa eksfoliacji w matrycy poliimidowej.

Wspomniani autorzy prowadzili również badania [30] wpływu różnego rodzaju silikatów na strukturę i właściwości nanokompozytów poliimidowych otrzymywanych w opisany powyżej sposób. Do badań zastosowali hektorit (zdolność jonowymienna 55 milirówn/100 g), saponit (zdolność jonowymienna 100 milirówn/100 g), MMT (zdolność jonowymienna 110 milirówn/100 g) i syntetyczną mikę (zdolność jonowymienna 119 milirówn/100 g).

Wszystkie te silikaty modyfikowane były kationami dodecyloamoniowymi. Badania metodą (WAXS) otrzymanych nanokompozytów wykazały, iż w przypadku zastosowania MMT i miki syntetycznej występowały struktury eksfoliowane, natomiast w przypadku hektoritu i saponitu część z nich występowała w postaci agregatów. Zjawisko to zostało potwierdzone zdjęciami TEM, z których wynikało, iż w przypadku MMT i syntetycznej miki warstwy MMT są zdyspergowane homogenicznie w matrycy poliimidowej i są zorientowane równolegle do powierzchni filmu uzyska-

nego z nanokompozytu, natomiast w przypadku saponitu i hektoritu, część ich jest zdyspergowana w postaci mniejszych lub większych agregatów.

Nanokompozyty uzyskane z roztworu polietylenu o dużej gęstości (HDPE) otrzymano [31] przez proste rozpuszczenie HDPE w ksylenie i zmieszanie z dyspersją modyfikowanego silikatu w benzonitrylu. Po zmieszaniu obu roztworów powstały nanokompozyt wyodrębniano przez wytrącanie.

Ogata i współpracownicy [32, 33] próbowali w ten sposób otrzymać nanokompozyty z polilaktydu i polikaprolaktonu, rozpuszczając wspomniane polimery w gorącym chloroformie zawierającym MMT modyfikowany solą ditetraarylodimetyloamoniową. Badania metodą WAXS wykazały jednak, iż w wytrąconym z roztworu produkcie nie zaszedł proces interkalacji.

Otrzymano również nanokompozyty poliuretanomocznikowe (PUU) dla celów biomedycznych przy zastosowaniu MMT modyfikowanego kationami dimetylodifalowoamoniowymi [34]. Badania metodą WAXS wykazały powstanie struktury interkalowanej.

W podobny sposób udało się również otrzymać nanokompozyty z polimerów hyperrozgałęzionych (HPB) o budowie dendrymerycznej [35]

### **2.3. Otrzymywanie nanokompozytów ze stopionego polimeru**

Metoda ta posiada szereg zalet w porównaniu z poprzednio opisanymi metodami, ponieważ w układzie nie występuje rozpuszczalnik, którego cząsteczki mogą w pewnym sensie konkurować z makrocząsteczkami polimeru w procesie penetracji do przestrzeni międzywarstwowych glinokrzemianu. Ogólnie, metoda ta polega na zmieszaniu modyfikowanego glinokrzemianu warstwowego z polimerem i ogrzewaniu takiej mieszaniny powyżej temperatury topnienia polimeru. Łańcuchy polimeru dyfundują wtedy do przestrzeni pomiędzy warstwami MMT. Zależnie od stopnia penetracji można osiągnąć nawet strukturę eksfoliowaną. Przebieg procesu interkalacji zależy od czynników termodynamicznych oraz od charakteru grup, jakie występują w polimerach. Polimery posiadające grupy polarne, zdolne do oddziaływań asocjacyjnych z np. kwasami Lewisa, zasadami lub związkami posiadającymi wiązania wodorowe, są podatne na interkalację [36]. Im większa jest polarność albo hydrofilowość polimeru, tym krótsze powinny być grupy funkcyjne modyfikatora wprowadzonego pomiędzy warstwy MMT, tak aby zminimalizować niekorzystne oddziaływania pomiędzy alifatycznymi łańcuchami a polimerem.

Zastosowanie opisywanej metody ograniczone jest oczywiście tylko do polimerów, które topią się bez rozkładu, np. poliamidy, politereftalan etylenowy, politlenki etylenu i inne. W większości przypadków do uzyskania nanokompozytu metodą stopową nie wystarcza zwykle zmieszanie zmodyfikowanego glinokrzemianu warstwowego ze stopem polimerowym. Zazwyczaj wymagane jest długotrwałe mieszanie w podwyższonej temperaturze połączone z ekstruderowym wyłaczaniem.

Fornes i współpracownicy [37] zastosowali taką metodę do otrzymywania nanokompozytów z PA6. Stosowali przy tym trzy rodzaje poliamidu o zróżnicowanej masie cząsteczkowej. MMT modyfikowany był w każdym przypadku czwartorzędową solą



amoniową bis- hydroksyetylo-metylową. Nanokompozyty otrzymywane były podczas mieszania w ekstruderze w temperaturze 240°C. Ilość zmodyfikowanego MMT dodanego do poliamidu wynosiła 1,5% wag. w stosunku do masy polimeru. Badania WAXS i TEM otrzymanych nanokompozytów wykazały, iż w przypadku poliamidu o małej masie cząsteczkowej występują struktury mieszane, natomiast w przypadku poliamidów o średniej i dużej masie cząsteczkowej występują struktury eksfoliowane. Ci sami autorzy [38] badali również wpływ MMT modyfikowanego różnymi solami amoniowymi na budowę i właściwości otrzymanych nanokompozytów poliamidowych.

Hasegawa i inni [39] zaproponowali zastosowanie nowego sposobu otrzymywania nanokompozytów poliamidowych. Zamiast modyfikowanego MMT zastosowali oni zawiesinę wodną  $\text{Na}^+$  MMT wprowadzoną podczas otrzymywania PA6. Badania WAXS i TEM wykazały eksfoliację warstw MMT w matrycy poliamidowej, a właściwości nanokompozytu PA6/ $\text{Na}^+$ MMT były zbliżone do właściwości nanokompozytu PA6 zawierającego modyfikowany organicznie MMT.

Davis i inni [40] przy zastosowaniu mini-ekstrudera otrzymali nanokompozyt z politereftalanu etylenowego (PET) modyfikowanego solą 1,2-dimetylo-3-N-alkilimidazolową. Badania metodą WAXS i TEM wykazały, iż w zależności od warunków prowadzenia procesu otrzymuje się nanokompozyty PET o mieszanej strukturze eksfoliowano/interkalowanej.

W podobny sposób można otrzymać również nanokompozyty z tereftalanu butylenowego [41], poliwęglanowe [42] i polieteroimidowe [43]. Ze względu na szerokie różnorodne zastosowania polipropylenu, istnieje duże zainteresowanie możliwością otrzymywania nanokompozytów polipropylenowych.

Ze względu jednak na to, że w łańcuchu polipropylenu nie występują grupy polarne, niemożliwe jest bezpośrednie wprowadzenie tego polimeru do przestrzeni międzywarstwowych MMT. Dlatego w celu otrzymania nanokompozytów polipropylenowych [44] zaproponowano drogę w pewnym sensie okrężną. Zasadniczą rolę odgrywają tutaj oligomery (PP-OH) spełniające rolę kompatybilizatora. Oligomery te zostają interkalowane pomiędzy warstwy modyfikowanego MMT, a następnie zostają zmieszane w stanie stopionym z polipropylenem dając interkalowaną strukturę nanokompozytu polipropylenowego. Ci sami autorzy [45] opracowali następnie sposób otrzymywania nanokompozytów PP/MMT przez zmieszanie stopionego PP z oligomerami PP szczepionymi bezwodnikiem maleinowym i modyfikowanym glinokrzemianem warstwowym. Mieszanie odbywało się w dwuśrubowym ekstruderze. Do badań stosowano PP zaszczipiony różną ilością bezwodnika maleinowego oraz różne modyfikatory MMT. We wszystkich otrzymanych nanokompozytach stwierdzono występowanie struktury interkalowanej.

Okamoto i inni [46] otrzymali nanokompozyty PP/MMT metodą poprzednio opisaną, stosując mieszaninę polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym (2% bezwodnika) z MMT modyfikowanym kationem oktadecyloamoniowym (C18-MMT). Stopiona masa była wytłaczana z ekstrudera w temp. 200°C. Otrzymane nanokompo-

zyty w postaci żyłek zawierające różne ilości MMT, tj. 2%, 4% i 7% oznaczono odpowiednio symbolami PPCN2, PPCN4, PPCN7,5. Badania metodą WAXS wykazały iż PPCN2 wykazuje strukturę nanokompozytu eksfoliowaną, PPCN4 – strukturę interkalowaną, nieuporządkowaną, a PPCN7,5 – uporządkowaną strukturę interkalowaną. Występowanie takich struktur potwierdziły zdjęcia TEM. Stosując optyczną mikroskopię w świetle spolaryzowanym oraz technikę SAXS, autorzy próbowali wyjaśnić bardziej szczegółowo strukturę nadmolekularną otrzymanych nanokompozytów.

W ostatnich latach wiele badań poświęcono również otrzymywaniu ze stopu nanokompozytów polilaktyd/MMT [47, 48]. Przeprowadzone badania dotyczyły zarówno określenia wpływu różnych glinokrzemianów, jak i różnych modyfikatorów MMT oraz warunków wytwarzania nanokompozytów na kształtowanie się ich struktury i właściwości.

W oparciu o dokonany przegląd literatury źródłowej można stwierdzić, iż przy wyborze metody otrzymywania nanokompozytu decyduje głównie rodzaj stosowanego polimeru oraz nanododatku, jak również możliwość jego dobrego rozproszenia w układzie. Wiadomo bowiem, iż niedostateczne rozproszenie lub rozdrobnienie nanododatku w całej objętości kompozytu powoduje jego miejscowe osłabienie, czego skutkiem może być m.in. obniżenie parametrów wytrzymałościowych oraz termicznych nanokompozytu [7]. Decydujący wpływ na jakość nanokompozytu ma odpowiednie przygotowanie nanododatku (przeprowadzona modyfikacja), które ma na celu uzyskanie kompatybilności ze stosowaną matrycą polimerową [49, 50].

## **2.4. Nanokompozyty z udziałem poliakrylonitrylu**

Poliakrylonitryl był jednym z polimerów, który znalazł zastosowanie do wytwarzania włókien z udziałem MMT stanowiących prekursor do otrzymywania włókien węglowych do zastosowań medycznych [51]. Jednak jego znaczenie do wytwarzania nanokompozytów z udziałem MMT i innych krzemianów warstwowych jest znacznie mniejsze niż innych polimerów [52]. Nanokompozyt otrzymany podczas polimeryzacji emulsyjnej akrylonitrylu wobec montmorylonitu sodowego z kwasem 2-akryloamido-2-metylo-1-propansulfonowym (AMPS), prowadzonej z udziałem MMT, wykazywał eksfoliowaną strukturę MMT i odznaczał się podwyższoną wartością modułu Younga w porównaniu z niemodyfikowanym polimerem [53]. Często stosowana jest także interkalacja montmorylonitu modyfikowanego czwartorzędowymi solami amoniowymi w poliakrylonitrylu, rozpuszczonym w odpowiednim rozpuszczalniku, np. mieszaninie węglanu etylenu i węglanu propylenu. Taki nanokompozyt zastosowano jako matrycę żelu jonoprzewodzącego, a analiza XRD i TEM wykazała częściową eksfoliację montmorylonitu w nanokompozycie [54]. Możliwe jest również zastosowanie jako prekursora do otrzymywania włókien węglowych, poliakrylonitrylu zawierającego septolit [55].

## 2.5. Wnioski dotyczące otrzymywania nanokompozytów

- Na podstawie powyższego przeglądu literatury źródłowej można wyciągnąć pewne ogólne wnioski dotyczące otrzymywania nanokompozytów. Omawiając to zagadnienie trzeba zwrócić uwagę, iż podstawowym warunkiem uzyskania pozytywnych rezultatów jest odpowiedni sposób modyfikacji krzemianów warstwowych, używanych do wytwarzania nanokompozytów. Najważniejszą cechą krzemianów warstwowych, określającą ich przydatność do tego celu, jest ich kationowa pojemność wymienna. Do zmiany hydrofilowych powierzchniowych właściwości krzemianów warstwowych na organofilowe, warunkujące kompatybilność z polimerem, konieczne jest bowiem przeprowadzenie wymiany jonowej i zastąpienie kationu  $\text{Na}^+$  i / lub  $\text{K}^+$  kationem organicznym. Do tego celu stosuje się różnego rodzaju organiczne sole amoniowe lub fosfoniowe, najczęściej jednak amoniowe. Prowadząc ten proces wymiany, należy stosować organiczną sól amoniową w pewnym nadmiarze molowym w stosunku do kationu silikatu, aby zapewnić pełną wymianę jonową. Dopiero tak zmodyfikowany krzemian warstwowy, najczęściej MMT, można stosować do otrzymywania nanokompozytów.

- Duży wpływ na właściwości zmodyfikowanego krzemianu ma budowa chemiczna stosowanego modyfikatora. Trudno jest określić tutaj jakiś jednoznaczny wpływ, zależy to bowiem od układu: rodzaj krzemianu – rodzaj modyfikatora. Można jednak zaobserwować pewne ogólne prawidłowości, występujące w przypadku większości układów, polegające na tym, iż np. modyfikatory o dłuższym łańcuchu alifatycznym działają bardziej „energicznie” niż te o krótszym łańcuchu i powodują znaczne zwiększenie odległości międzywarstwowych w zmodyfikowanym krzemianie, co w następstwie ułatwia proces interkalacji glinokrzemianu.

- Ilość stosowanego zmodyfikowanego MMT, czy innego krzemianu w stosunku do polimeru, zawiera się zwykle w granicach 2%-10% wagowych. Przy czym w zakresie tym występuje zwykle optimum określonych właściwości nanokompozytu. Dalsze zwiększenie ilości MMT jest więc niecelowe, ponieważ nie wpływa już na zmianę właściwości nanokompozytu. Ilość stosowanego zmodyfikowanego MMT w stosunku do polimeru posiada również wpływ na kształtowanie się mikrostruktury wewnętrznej nanokompozytu. Zazwyczaj niewielkie ilości MMT w nanokompozycie prowadzą do powstawania struktury eksfoliowanej, przy większych natomiast powstaje raczej struktura interkalowana, a przy bardzo dużych (około 10%) struktura interkalowana z występującymi miejscami aglomeratami. Pomiędzy strukturą nanokompozytów a ich właściwościami istnieje wyraźna zależność. Należy jednak zauważyć, iż zmiana właściwości nanokompozytów w kierunku pozytywnym, w porównaniu z właściwościami samego polimeru lub klasycznych kompozytów, jest na ogół w przypadku właściwości mechanicznych stosunkowo niewielka. Są jednak niektóre właściwości kształtujące się w przypadku nanokompozytów na poziomie znacznie wyższym niż w konwencjonalnych materiałach polimerowych.

### **3. WŁAŚCIWOŚCI NANOKOMPOZYTÓW**

Rozważając właściwości nanokompozytów, trzeba zwrócić uwagę na właściwości związane z procesem ich przerobu na określone produkty, w tym także na włókna oraz na właściwości produktów finalnych.

Ponieważ przerób nanokompozytów na określone produkty następuje bardzo często w stanie stopionym, dlatego w pierwszej grupie właściwości największe znaczenie posiada reologia stopionych nanokompozytów. Poznanie występujących tutaj prawidłowości posiada duże znaczenie nie tylko ze względu na przerobowość nanokompozytów, ale pozwala również wnikać w zależność struktura-właściwości tych materiałów. Znajomość właściwości reologicznych płynów przedziałniczych, jakimi są stopy polimerów odgrywa także istotną rolę przy wytwarzaniu włókien z nanokompozytów metodą formowania ze stopu.

#### **3.1. Właściwości reologiczne stopionych nanokompozytów**

Właściwości reologiczne stopionych nanokompozytów zależą od szeregu czynników, w tym także od masy cząsteczkowej polimeru. Fornes i inni [38] badali właściwości reologiczne nanokompozytów z poliamidu 6 o różnej masie cząsteczkowej. Badając zmiany lepkości dynamicznej w funkcji szybkości ścinania (za pomocą reometru kapilarnego) wykazali różnice związane z masą cząsteczkową poliamidu. Nanokompozyty otrzymane z PA6 o dużej masie cząsteczkowej wykazują silne odchylenie od charakteru zależności typowego dla cieczy newtonowskiej. W miarę zmniejszenia masy cząsteczkowej matrycy polimerowej, odchylenie to staje się mniejsze, a dla matrycy o małej masie cząsteczkowej – kształtuje się na poziomie zbliżonym jak dla samego polimeru. Różnice te przypisywane są różnemu stopniowi eksfoliacji warstw silikatowych w matrycach o różnej masie cząsteczkowej. Autorzy nie komentują jednak przyczyny tego zjawiska.

Trzeba przy tym zauważyć, iż lepkość dynamiczna nanokompozytów opartych na polimerach o dużej i średniej masie cząsteczkowej jest mniejsza od lepkości dynamicznej samej matrycy, podczas gdy nanokompozyty oparte na polimerach o małej masie cząsteczkowej wykazują lepkość dynamiczną wyższą od lepkości samej matrycy. To zachowanie tłumaczy się również wyższym stopniem eksfoliacji silikatu w kompozytach opartych na polimerach o wysokiej i średniej masie cząsteczkowej w porównaniu z kompozytami opartymi na polimerach o małej masie cząsteczkowej.

#### **3.2. Właściwości reologiczne roztworów nanokompozytów**

W literaturze przedmiotu brak informacji dotyczących badań reologicznych roztworów nanokompozytów. Wpływ obecności w roztworze różnych ilości MMT, modyfikowanego w różnicowany sposób, na reologiczne zachowanie się cieczy rozpatrywany będzie w oparciu o badania prowadzone dla poliimidoamidu

w N-metylopyrolidonie, realizowane w ramach Grantu KBN [19] oraz przedstawione w pracach [56, 57].

Właściwości reologiczne płynów przedzalniczych decydują zarówno o ich przerobowości, jak i wpływają na końcowe właściwości włókien.

Lepkość dynamiczna płynu jest parametrem, od którego (oprócz szybkości podawania i naprężenia odbierającego) uzależniony jest charakter rozkładu prędkości podczas przepływu w kanalikule filiiery, przebieg procesów relaksacyjnych w strefie poza filierowej oraz wartość podłużnego gradientu prędkości, zmieniającego się wzdłuż drogi formowania. Właściwości reologiczne płynu decydują także o jego przędliwości. Zbyt niska, bądź zbyt wysoka, lepkość dynamiczna mogą być przyczyną zerwania kruchego (kohezyjnego) lub rozpadu kapilarnego. W przypadku zbyt dużej lepkości zastosowanie nieodpowiednio dobranej siły odbierającej może być przyczyną zerwania kruchego. Zbyt niska lepkość płynu prowadzi natomiast do rozpadu kapilarnego. W metodzie formowania z roztworu na mokro istnieje niebezpieczeństwo występowania obu typów tych zjawisk.

Właściwości reologiczne płynu przedzalniczego uzależnione są również od masy cząsteczkowej polimeru, której wartość musi być optymalna ze względu na warunek włóknotwórczości polimeru i przeznaczenie włókien. Jednocześnie preferowane jest zachowanie wąskiej krzywej rozkładu mas cząsteczkowych. W przypadku poliimidoamidów o wielkościach tych decydują parametry procesu syntezy, bowiem roztworem przedzalniczym jest roztwór poreakcyjny. Wprowadzenie nanododatku po etapie syntezy nie wymaga korekty jej parametrów procesowych.

Sporządzenie roztworu przedzalniczego związane jest z wprowadzaniem MMT do roztworu poreakcyjnego w ustalonych warunkach w dodatkowym etapie. Wpływa to na zmianę parametrów reologicznych roztworu przedzalniczego. Charakterystyka roztworu przedzalniczego (jego stężenie, lepkość istotna PIA oraz lepkość dynamiczna pozorna) wpływają także na przebieg procesu formowania i odpowiedni dobór parametrów procesowych, od których uzależniona jest struktura i właściwości włókien. Z charakterystyką roztworu przedzalniczego oraz budową chemiczną polimeru związana jest także podatność tworzywa na procesy deformacyjne zachodzące w jeszcze płynnej strudze. W przypadku PIA – polimeru o sztywnej budowie makrocząsteczki stanowi to o efektywności procesu rozciągania.

Czynnikiem dodatkowym, wpływającym zarówno na właściwości reologiczne roztworu przedzalniczego PIA, jak i jego przerobowości oraz właściwości włókien, jest obecność w roztworze nanododatku w postaci MMT.

Właściwości reologiczne płynów przedzalniczych nanokompozytu PIA w NMP mogą być uzależnione nie tylko od ilości wprowadzonego nanododatku, ale także od rodzaju modyfikatora stosowanego do zmiany właściwości hydrofilowych MMT na organofilowe, kompatybilne z polimerem i stosowanym rozpuszczalnikiem.

Obiektem badań opisanych w pracy [57] były roztwory zawierające:

MMT – Nanomer PGW (produkt handlowy firmy Nanocor),

MMT – modyfikowany kwasem aminododekanowym,

MMT – modyfikowany oktadecyloaminą.

Zarówno MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym, jak i oktadecyloaminą otrzymane były w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie pod kierunkiem dr. inż. M. Kędzierskiego, a charakterystyka stosowanych nanododatków zawarta jest w pracy [19].

Wszystkie rodzaje MMT wprowadzono do roztworów poreakcyjnych w ilości 1, 3, 5% w postaci zawiesiny w rozpuszczalniku po uprzednim poddaniu jej działaniu ultradźwiękami w temperaturze 20°C w czasie 30 min. Dla roztworów o 3% zawartości Nanomeru PGW i MMT modyfikowanego kwasem aminododekanowym nie stosowano jeszcze ultradźwiękowego rozbijania aglomeratów MMT.

Badania reologiczne roztworów nanokompozytów PIA, zawierających różne rodzaje modyfikowanego MMT, przeprowadzono przy użyciu reowiskozymetru rotacyjnego Rheotest RV. Pomiary wykonano w zakresie szybkości ścinania do 80 1/s, w temperaturze 20°C. Parametry  $n$  i  $k$  wyznaczono na podstawie krzywych płynięcia, przedstawionych w układzie logarytmicznym bez uwzględnienia zakresu naprężenia ścinającego poniżej 10 działek odczytu. Wiadomo bowiem, iż dla polimeru o liniowej, dość sztywnej budowie łańcuchów przy małych szybkościach ścinania efekt orientujący tego ścinania może być pomijalnie mały. Struktura układu jest całkowicie zdeterminowana przez ruchy Browna, które powodują chaotyczny rozkład makrocząsteczek. Tarcie wewnętrzne takiego układu będzie stałe i maksymalne. Także model potęgowy Ostwalda de Vaale, który jest modelem przybliżonym, znacznie lepiej przybliży krzywe płynięcia w zakresie nieco wyższych szybkości ścinania.

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}_x^n \quad (1)$$

gdzie:  $n$  i  $k$  – parametry reologiczne modelu,

$\tau$  – naprężenie ścinające,

$\dot{\gamma}_x$  – szybkość ścinania.

Z analizy krzywych płynięcia, przedstawionych w pracy [57] wynika, iż niezależnie od rodzaju i ilości stosowanego MMT, roztwory nanokompozytu PIA w N-metylopyrolidonie są cieczami nienewtonowskimi rozrzedzonymi ścinaniem bez granicy płynięcia. Krzywe przechodzą przez początek układu współrzędnych, a naprężenie styczne wzrasta mniej niż proporcjonalnie wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Wszystkie badane roztwory wykazują typowy dla cieczy polimerowych spadek lepkości dynamicznej pozornej wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Jest on najbardziej wyraźny dla roztworu o 1% zawartości MMT – modyfikowanego oktadecyloaminą oraz 3% zawartości MMT modyfikowanego kwasem aminododekanowym. Roztwory zawierające Nanomer PGW są najbliższe cieczy newtonowskiej, a parametr reologiczny „ $n$ ” przyjmuje wartość około 0,99.

Z analizy wpływu ilości wprowadzonego nanododatku na właściwości reologiczne roztworów PIA zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym wynika, iż przy identycznych wartościach lepkości istotnej i stężeniach różniących się tylko o 0,5% ze zwiększeniem zawartości nanododatku

związane jest obniżenie parametru reologicznego  $n$  oraz wzrost parametru reologicznego  $k$ . Pogłębia się więc nienewtonowskie zachowanie się płynu. Parametr reologiczny  $n$  dla krańcowo wysokiej zawartości nanododatku spada do najniższej wartości. Występuje więc efekt podobny do wzrostu masy cząsteczkowej polimeru. Takie zachowanie się roztworu może być także związane z występowaniem wiązań drugorzędowych pomiędzy grupami amidowymi makrocząsteczek tworzących grupy kwasowymi modyfikatora MMT. Dodatkowym czynnikiem jest oddziaływanie powierzchniowe rozproszonych w roztworze eksfoliowanych warstw MMT. Występowanie daleko posuniętej bądź całkowitej eksfoliacji stwierdzono bowiem (na podstawie badań WAXS) we włóknach otrzymanych z roztworów zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym.

Natomiast roztwory zawierające MMT modyfikowany oktadecyloaminą wykazują, wraz ze zwiększeniem w nich ilości nanododatku, tendencję obniżania się parametru reologicznego  $k$  przy niewielkich zmianach parametru  $n$ . Na jego wartość wywiera pewien wpływ także zmienna w zakresie 1,45-1,57 dl/g wartość lepkości istotnej. Odmienne od opisanych poprzednio, tendencja zmian właściwości reologicznych roztworów, zawierających ten rodzaj MMT może być także związana z ograniczeniem oddziaływania MMT- polimer, tylko do typu powierzchniowych, pomiędzy pakietami glinokrzemianu a makrocząsteczkami PIA. We włóknach otrzymanych z tych roztworów nie stwierdzono bowiem występowania zjawiska eksfoliacji. Brak eksfoliacji pakietów MMT stwierdzono także we włóknach otrzymanych z roztworów zawierających Nanomer PGW. Towarzyszy temu, podobnie jak w przypadku MMT modyfikowanego aminą, zjawisko zmniejszenia odległości międzywarstwowych, o czym świadczy przesunięcie charakterystycznego pików na dyfraktogramie w kierunku wyższych wartości kąta  $2\theta$ . Świadczy to o częściowym „przechodzeniu” modyfikatora do roztworu przedziałniczego. Z porównania parametrów reologicznych  $n$  i  $k$  roztworów o 1% i 5% zawartości tego typu MMT wynika, iż ze zwiększeniem udziału nanododatku związany jest wzrost wartości obu tych parametrów.

Z porównania wartości parametrów reologicznych  $n$  i  $k$  roztworów o najwyższej 5% zawartości nanododatku, charakteryzujących się przy jednakowym stężeniu wartością lepkości istotnej rzędu 1,26-1,45 dl/g wynika, że najbardziej nienewtonowski charakter wykazuje roztwór zawierający MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym, zaś najbliższy cieczy newtonowskiej jest roztwór z Nanomerem PGW, a roztwór zawierający MMT modyfikowany oktadecyloaminą wykazuje cechy pośrednie. Roztworowi o najbardziej polimerowym charakterze (z dodatkiem MMT modyfikowanym kwasem aminododekanowym) odpowiada najwyższa wartość parametru reologicznego  $k$ , natomiast dla pozostałych dwóch roztworów parametr ten ulega obniżeniu.

Z budową chemiczną modyfikatora związany jest charakter oddziaływań MMT z polimerem. Przy braku silnych oddziaływań pomiędzy makrocząsteczkami poliimidoamidu a MMT, sprzyjających procesowi eksfoliacji, uwidoczni się wpływ obecności ceramicznego nanododatku na zmniejszenie polimerowego charakteru płynu.

Zgodnie z ogólnie przyjętym wyjaśnieniem mechanizmu rozrzedzania ścinaniem [58] interpretacja wpływu obecności montmorylonitu na mechanizm reologicznego zachowania się układu może być następująca:

W nieruchomym płynie występuje znaczne splątanie liniowego poliimidoamidu, a rozproszone pakiety bądź poszczególne warstwy MMT mogą znajdować się zarówno wewnątrz tych splątań, jak i pomiędzy nimi. Znajdujące się pomiędzy fragmentami splątanych makrocząsteczek pojedyncze warstwy bądź pakiety MMT powodują dodatkowo zwiększenie efektywnych rozmiarów układu makrocząsteczek z unieruchomioną fazą ciągłą. Skłonność do aglomeracji może pogłębiać ten efekt (pomimo zastosowania ultradźwiękowego rozbijania aglomeratów) w przypadku braku całkowitej eksfoliacji.

Podczas ścinania następuje prostowanie i rozplątywanie łańcuchów poliimidoamidu. Efekt ten jest coraz wyraźniejszy w miarę wzrostu szybkości ścinania, powodując zmniejszenie się tarcia wewnętrznego układu ze względu na mniejsze wymiary takich cząstek i mniejsze oddziaływanie między nimi. Na zmniejszenie tych oddziaływań wpływa także obecność warstw lub pakietów MMT pomiędzy makrocząsteczkami, szczególnie wówczas, gdy nie występują wiązania drugorzędowe pomiędzy modyfikatorem MMT a makrocząsteczkami polimeru.

Obecność w układzie montmorylonitu wpływa także na przebieg zjawiska rozrzedzania ścinaniem związanego z solwatacją. Zwiększenie ilości montmorylonitu intensyfikuje i ułatwia stopniowe zdzieranie otoczki solwatacyjnej przy wzroście szybkości ścinania, z czym związane jest także zmniejszenie tarcia wewnętrznego układu. Z obecnością pakietów bądź warstw MMT o rozmiarach podłużnych i poprzecznych rzędu 600 x 800 nm (pomiędzy makrocząsteczkami PIA) związane jest na pewno osłabienie oddziaływania polimer – rozpuszczalnik. Na charakter tych oddziaływań może mieć także wpływ rodzaj modyfikatora stosowanego do zmiany właściwości hydrofilowych MMT na organofilowe. Tak więc z wprowadzeniem do roztworu przedzalniczego różnych ilości MMT związana jest zmiana reologicznego zachowania się płynu, czego przejawem jest zmiana parametrów reologicznych  $n$  i  $k$ . Charakter tych zmian uzależniony jest od rodzaju modyfikatora oraz występowania zjawiska eksfoliacji pakietów MMT.

Z przeprowadzonych badań reologicznych roztworów nanokompozytu PIA wynikają poniższe wnioski i uogólnienia.

- Wprowadzenie do roztworu przedzalniczego PIA różnie modyfikowanego MMT, wpływa na mechanizm reologicznego zachowania się płynu, czego przejawem jest zmiana parametrów reologicznych  $n$  i  $k$ . Płyn staje się bardziej nienewtonowski (parametr reologiczny  $n$  odbiega od 1), czemu towarzyszy wzrost parametru reologicznego  $k$ . Takie zjawisko może być także związane z występowaniem wiązań drugorzędowych pomiędzy atomami tlenu warstw MMT a wiązaniami amidowymi makrocząsteczek poliimidoamidu.
- Niezależnie od ilości i rodzaju modyfikatora MMT roztwory nanokompozytu PIA w NMP są cieczami nienewtonowskimi rozrzedzonymi ścinaniem bez granicy płynięcia.



- Wzrost ilości MMT modyfikowanego kwasem aminododekanowym powoduje pogłębienie nienewtonowskiego zachowania się płynu i wzrost parametru reologicznego  $k$ .
- Właściwości reologiczne płynów przedziałniczych nanokompozytu PIA uzależnione są nie tylko od ilości MMT, ale także od rodzaju jego modyfikatora. Na charakter tych zmian wpływa występowanie zjawiska eksfoliacji (lub jej brak) oraz oddziaływania pomiędzy makrocząsteczkami polimeru a MMT.

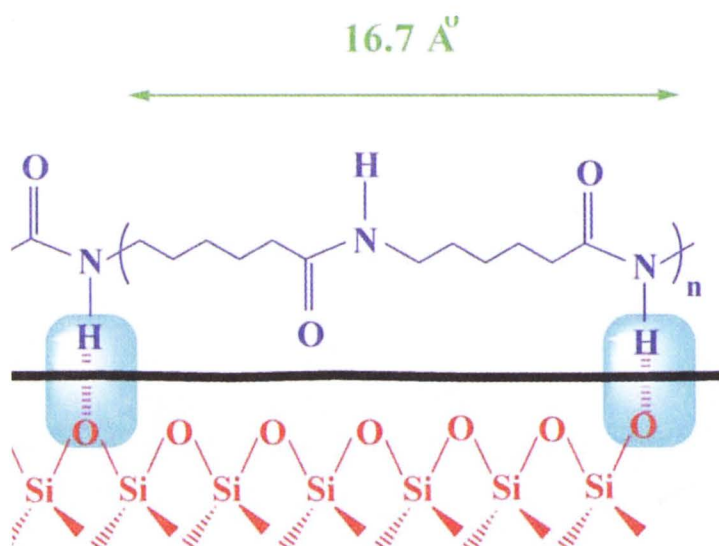
Podobny wpływ, jak w przypadku nanokompozytów PIA na reologiczne zachowanie płynu, stwierdzono podczas wprowadzania do roztworów PAN-u w DMF-ie montmorylonitu (Nanomer PGW) oraz innych ceramicznych nanododatków takich jak  $\text{SiO}_2$ , hydroksyapatyt [51, 59]. W pracach tych stwierdzono, iż wprowadzenie powyższych nanododatków do roztworu przedziałniczego nie powoduje zmiany reologicznego charakteru płynu. Pozostaje on nadal cieczą nienewtonowską, rozrzedzoną ścinaniem, bez granicy płynięcia. Zmianie ulegają natomiast wartości parametrów reologicznych  $n$  i  $k$ , co związane jest z wpływem wprowadzonych nanododatków na tarcie wewnętrzne układu. Jest ono także uzależnione od wzajemnych oddziaływań, szczególnie powierzchniowych, pomiędzy makrocząsteczkami polimeru a cząsteczkami rozpuszczalnika i wprowadzonym nanododatkiem.

### 3.3. Właściwości użytkowe nanokompozytów

#### 3.3.1. Właściwości wytrzymałościowe

Badania nanokompozytów uzyskanych z użyciem warstwowych silikatów wykazały, iż ich moduł Younga znacznie wzrasta w porównaniu z modułem bazowego polimeru. W przypadku nanokompozytu PA6, otrzymanego w czasie polimeryzacji hydrolytycznej  $\epsilon$ -kaprolaktamu [60], stwierdzono znaczny wzrost właściwości wytrzymałościowych przy niższej zawartości silikatu, co tłumaczy się powstawaniem struktury eksfoliowanej, powodującej silne oddziaływanie pomiędzy matrycą polimerową i warstwami silikatu. W danym przypadku jest to związane z powstawaniem wiązań drugorzędowych pomiędzy wodorem grupy amidowej, a atomem tlenu silikatu (rys. 3.1).

Wzrost wartości modułu Younga nanokompozytów zależy od średniej wielkości zdyspergowanych cząstek glinokrzemianu warstwowego. W przypadku eksfoliowanego nanokompozytu z poliamidu 6, otrzymanego przy użyciu MMT modyfikowanego kwasem aminododekanowym, oraz z modyfikowanego saponitu, wartość modułu Younga zależy zarówno od rodzaju, jak i ilości stosowanego silikatu. Pewien wpływ na wartość modułu posiada również masa cząsteczkowa poliamidu. Dla poliamidów o wyższej masie cząsteczkowej moduł jest nieco większy niż dla poliamidów o średniej i małej masie cząsteczkowej. Różnice te są jednak nieznaczne, a zależność od ilości stosowanego silikatu układa się analogicznie dla wszystkich trzech przypadków.



Rys. 3.1. Schemat powstawania wiązań wodorowych pomiędzy MMT i PA6 [7]

Wartość wydłużenia przy zerwaniu nanokompozytów zależy w podobny sposób zarówno od ilości MMT, jak i od masy cząsteczkowej poliamidu i maleje wraz z ich zmniejszaniem. Ogólnie można powiedzieć, iż wyraźne zmiany wytrzymałości i modułu Younga występują nie tylko w przypadku nanokompozytów poliamidowych, ale również innych, np. polipropylenowych [61], przy zawartości silikatu w granicach do 3-5% wagowych. Po przekroczeniu tych wartości nie obserwuje się już dalszego wzrostu wytrzymałości. Natomiast w literaturze przedmiotu jest niewiele wiadomości na temat „giętkości” i wytrzymałości na zginanie ogółu nanokompozytów.

Odrębnym zagadnieniem jest wpływ obecności MMT w tworzywie na właściwości wytrzymałościowe włókien. Decydującą rolę odgrywa niewątpliwie w tym przypadku orientacja pakietów, bądź warstw MMT w kierunku osi włókna, a więc występowanie eksfoliacji oraz możliwość wytworzenia wiązań drugorzędowych pomiędzy modyfikatorem MMT a makrocząsteczkami tworzywa. Na podatność na procesy deformacyjne w etapie rozciągu negatywny wpływ może wywierać obecność w tworzywie niewłóknotwórczych nanododatków. Problemy te w aspekcie wpływu warunków procesu wytwarzania na strukturę i właściwości włókien rozpatrywane będą dla włókien z nanokompozytu PIA zawierającego zróżnicowane ilości, różnie modyfikowanego MMT oraz dla włókien z nanokompozytu PAN. Analiza ta dotyczyć będzie dwóch różnych typów makrocząsteczek tworzywa: o sztywnej budowie w przypadku obecności w łańcuchu pierścieni aromatycznych i ugrupowań imidowych – dla poliimidoamidów oraz o giętkiej budowie – w przypadku poliakrylonitrylu.

### 3.3.2. Właściwości termiczne

Właściwości termiczne polimerów charakteryzuje się na ogół za pomocą dwóch wskaźników, tj. temperatury ugięcia termicznego (HDT – Heat Deflection Temperature) oraz wskaźników stabilności termicznej  $T_5$  i  $T_{50}$ . Te same wskaźniki stosuje się do charakterystyki termicznej nanokompozytów.

**Temperatura ugięcia termicznego (HDT)** (nazywana także temperaturą ugięcia pod obciążeniem lub temperaturą odkształcenia) jest temperaturą, w której tworzywo ugnie się o 0.01” pod ciśnieniem 66 psi (66 pounds per square inch = 455053, 981 pascali). Znormalizowane testy HDT to ISO 75, ASTM D 648, ASTM D 5941, DIN 53461, BSI 2782, UNE 53075, UNE 56 41 i inne. Jednak większość badań prezentujących wpływ zawartości MMT na wartość HDT opiera się na teście ASTM D 648. I tak np. Kojima i współpracownicy w pracy [60] wykazali, iż w przypadku nanokompozytu PA6/MMT temperatura ugięcia termicznego wyjściowego PA6 wzrasta od 65°C do 152°C w przypadku nanokompozytu o zawartości 4,7% MMT. Powyżej tej zawartości MMT nie obserwuje się dalszych zmian temperatury HDT. Stwierdzono również wpływ długości cząstek modyfikatora silikatu na temperaturę HDT. Tak znaczne podwyższenie temperatury ugięcia termicznego w przypadku nanokompozytów poliamidowych tłumaczy się istnieniem wspomnianych już wcześniej wiązań drugorzędowych pomiędzy powierzchnią silikatu i matrycą polimerową. Wzrost temperatury ugięcia termicznego zaobserwowano również w przypadku innych nanokompozytów, np. polipropylenowych i polilaktydowych [62].

Podwyższenie temperatury ugięcia termicznego nanokompozytów ma duże znaczenie szczególnie w przypadku takich polimerów, dla których efektu tego nie można otrzymać w wyniku modyfikacji chemicznej lub za pomocą konwencjonalnych napełniaczy.

**Stabilność termiczną polimerów** oznacza się zwykle za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA), gdzie ubytek masy polimeru spowodowany działaniem energii cieplnej przedstawiony jest w funkcji temperatury. Badania takie prowadzi się w atmosferze powietrza albo w atmosferze gazu obojętnego. Generalnie, nanokompozyty wykazują wyższą stabilność termiczną od odpowiednich polimerów, ponieważ warstwy silikatowe w polimerze tworzą swego rodzaju barierę dla wydzielających się gazowych produktów rozkładu polimerów. Blumstein [63] wykazał, iż nanokompozyty poli(metakrylan metylu)/montmorylonit (PMMA/MMT), w których odległości międzywarstwowe wzrosły o 0,76 nm "wytrzymały" działanie temperatury, w której sam PMMA ulegał całkowitej degradacji termicznej. Temperatura rozkładu nanokompozytu była wyższa o 40-50°C od temperatury rozkładu samego PMMA. Takie zachowanie autor tłumaczy ograniczeniem ruchliwości łańcuchów PMMA znajdujących się w przestrzeniach międzywarstwowych MMT.

Podobne zjawisko występuje również w przypadku nanokompozytów polistyrenowych [64]. Temperatura rozkładu tych nanokompozytów jest około 50°C wyższa niż samego polistyrenu. Nawet w przypadku polimerów, które ze względu na budowę chemiczną wykazują wysoką stabilność termiczną, jak np. polisulfony stwierdzono, iż uzyskane z nich nanokompozyty charakteryzują się jeszcze wyższą temperaturą rozkładu [65]. Dla samego polisulfonu temperatura ta wynosi 494°C, a dla nanokompozytu o zawartości silikatu w ilości 1% i 5% wzrasta odpowiednio do 498°C i 513°C.

### 3.3.3. Palność nanokompozytów

Palność polimerów można określić różnymi metodami, ostatnio coraz częściej stosowana jest metoda kalorymetryczna przy użyciu kalorymetru stożkowego typu „Conic”, która umożliwia oznaczenie szybkości wydzielania ciepła w czasie procesu palenia, maksimum ilości wydzielanego ciepła, ilość wydzielanego dymu i zawartość w nim CO<sub>2</sub>.

Zespół tych wskaźników pozwala na określenie bezpieczeństwa użytkowania materiału polimerowego.

Hamujący wpływ glinokrzemianów na proces palenia stwierdzono najpierw w przypadku nanokompozytów poliamidowych [66]. Obszerne badania poświęcił tym zjawiskom Gilman [67-69], który wykazał, iż w przypadku nanokompozytów PA6, PP, PP szczepionego akrylanem metylu, maksimum wydzielonego ciepła oznaczone za pomocą wspomnianego kalorymetru jest o 50% do 75% mniejsze w porównaniu do wyników dla odpowiedniego polimeru. We wszystkich przypadkach badane nanokompozyty oparte były na MMT. Zgodnie z poglądami Gilmana podstawowym warunkiem zmniejszenia palności jest to, aby MMT był zdyspergowany na poziomie nano, nie musi być jednak całkowicie zdelaminowany.

Zakłada się, iż mechanizm działania tłumiącego palenie nanokompozytów polega na powstawaniu zwęglonej warstwy silikatowo-węglowej na powierzchni warstw silikatu, która powoduje zmniejszenie szybkości ubytku masy rozkładającego się polimeru.

Wspomniany już Zhu i współpracownicy badali palność nanokompozytów polistyrenowych otrzymanych z użyciem MMT modyfikowanego w różny sposób. W badaniach wykazano, że struktura interkalowana nanokompozytu powoduje niewielkie zmniejszenie szybkości wydzielania ciepła w porównaniu ze strukturą eksfoliowaną. Zmniejszenie szybkości wydzielania ciepła odpowiada zmniejszeniu ubytku masy i ilości wydzielonej energii. Wytworzona bariera zwęglonego polimeru powoduje zatrzymywanie rozprzestrzeniania się płomienia, dzięki czemu ilość wydzielonej energii i ubytek masy są mniejsze.

Ilość wydzielonego dymu również maleje w czasie palenia się nanokompozytów, jednak zwiększenie ilości silikatu warstwowego powyżej zazwyczaj stosowanych ilości nie powoduje dalszego zmniejszenia ilości dymu.

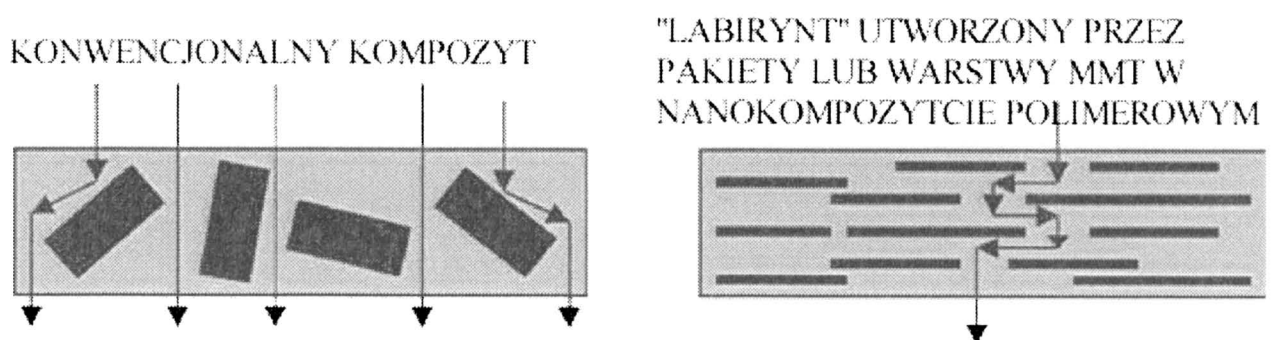
W przypadku włókien z nanokompozytów z udziałem MMT, oprócz budowy chemicznej tworzywa, pewien wpływ na właściwości termiczne może mieć struktura porowata oraz gęstość upakowania makrocząsteczek tworzywa.

Zagadnienia odporności termicznej i zmniejszenia zapalności rozpatrywane będą szczegółowo na przykładzie włókien z nanokompozytu PIA (zawierającego różne ilości poszczególnych typów MMT) w aspekcie ich struktury porowatej, uzależnionej od parametrów technologicznych procesu ich wytwarzania.



### 3.3.4. Przepuszczalność gazów przez nanokompozyty

Nanokompozyty z udziałem MMT wykazują znaczne zmniejszenie przepuszczalności gazów w porównaniu z odpowiednimi polimerami. Właściwość tę nazwano efektem barierowym, a zjawisko to zauważono najpierw w przypadku nanokompozytów poliamidowych. Autorzy wspomnianych już prac [29, 30] stwierdzili, iż spowodowane jest ono strukturą nanokompozytów, w których występujące warstwy silikatowe tworzą jakby przegrody, a cząsteczki gazów muszą przenikać labiryntem wytworzonym pomiędzy tymi przegrodami (rys. 3.2). Powoduje to spowolnienie przenikania cząstek gazu przez matrycę polimerową. Spowolnienie takie występuje szczególnie w przypadku gazów o małych cząsteczkach, takich jak np.  $O_2$ ,  $H_2O$ , He,  $CO_2$ .



Rys. 3.2. Powstawanie labiryntu w nanokompozytach z udziałem MMT [7]

W przypadku nanokompozytu poliamidowego z udziałem MMT, przy jego 2% zawartości, współczynnik przenikania pary wodnej zmniejsza się dziesięciokrotnie w stosunku do wyjściowego poliamidu. Przenikalność gazów maleje wraz ze wzrostem ilości MMT w nanokompozycie, a dla nanokompozytu polilaktydowego prawidłowość tę badano w zakresie do 10% silikatu [70].

Badając przenikalność gazów przez nanokompozyty, wyprowadzono [71] (na podstawie rozważań teoretycznych) wzory, pozwalające przewidzieć przenikalność gazów w zależności od wymiarów cząstek nanododatku i jego ilości w stosunku do matrycy polimerowej. Przenikalność gazów zależy też od kształtu cząstek napełniacza; uprzywilejowana jest tutaj budowa płytkowa, o dużym stosunku długości płytek do ich grubości, ponieważ wtedy powstają bardzo długie labirynty, w porównaniu z nanododatkami o innych kształtach, np. sferycznych. Wpływ innych czynników na przenikalność gazów, jak np. orientacji warstw silikatowych oraz typu ich struktury (interkalowana lub eksfoliowana), jest w mniejszym stopniu poznany. Wszystkie wspomniane doświadczenia i rozważania odnoszą się oczywiście do takiego przypadku, gdy kierunek przenikania gazów jest prostopadły do powierzchni płytek silikatowych.

### 3.3.5. Właściwości biologiczne nanokompozytów

Nanokompozyty z udziałem MMT powodują zwiększenie biodegradowalności nanokompozytów opartych na polimerach ulegających temu procesowi. Stwierdzono to w przypadku nanokompozytów opartych na polikaprolaktonie [72] i polilaktydach. Zwiększenie biodegradowalności nanokompozytów tłumaczone jest katalitycznym działaniem stosowanych do ich otrzymania silikatów warstwowych.

Z punktu widzenia zastosowania w medycynie montmorylonit posiada również szereg ciekawych właściwości. Jego wprowadzenie, oprócz podwyższenia wytrzymałości, może powodować kontrolowany czas resorpcji kompozytu, jak również modyfikować jego strukturę porowatą na poziomie nanometrycznym. Montmorylonit, jak również inne krzemiany warstwowe, stosowane są do otrzymywania nanokompozytów z udziałem biodegradowalnych polimerów, takich jak: celuloza, chitozan, polilaktydy, poli(alkohol winylowy) [73-79].

Reasumując przedstawione informacje o właściwościach nanokompozytów opartych na silikatach warstwowych, trzeba podkreślić przede wszystkim ich lepsze właściwości mechaniczne (moduł i wytrzymałość), wyższą odporność termiczną, mniejszą palność, mniejszą przepuszczalność gazów oraz zwiększenie biodegradowalności polimerów biodegradowalnych w porównaniu z odpowiednim polimerem, tworzącym matrycę w strukturze nanokompozytów. Te korzystne zmiany właściwości nanokompozytów, szczególnie w zakresie właściwości mechanicznych, tłumaczy się silniejszymi oddziaływaniami międzyfazowymi pomiędzy matrycą polimerową i warstwowym silikatem.

## 4. PRZERÓB I ZASTOSOWANIE NANOKOMPOZYTÓW

Bardzo obszerna literatura na temat nanokompozytów dotyczy głównie sposobu ich otrzymywania, struktury oraz kształtowania się właściwości w porównaniu do właściwości konwencjonalnych kompozytów.

Z punktu widzenia praktycznego zastosowania nanokompozytów podkreśla się, oprócz wspomnianych charakterystycznych dla nich właściwości, również fakt, iż ze względu na małą zawartość silikatu są one tworzywami „lżejszymi” niż odpowiednie tworzywa konwencjonalne i dlatego wspomina się o ich zastosowaniu w przemyśle samochodowym oraz w postaci różnego rodzaju opakowań [80].

W związku ze zmniejszoną przepuszczalnością gazów przez nanokompozyty i większą biodegradowalnością nanokompozytów opartych na odpowiednich polimerach, przewiduje się ich szerokie zastosowanie jako materiałów opatrunkowych, które zużyte ulegają szybko biodegradacji, co jest bardzo istotne ze względu na ochronę środowiska [81,82]. Przewidywane są również inne dziedziny zastosowań medycznych.

Można więc powiedzieć, iż większość praktycznych zastosowań nanokompozytów jest jeszcze na etapie badania ich przydatności w skali przemysłowej.

Tylko w przypadku jednego zastosowania przemysłowego nanokompozytów istnieją bardziej dokładne informacje, dotyczą one otrzymywania pianek polimerowych z nanokompozytów opartych na polipropylenie [83].

Do otrzymywania pianek stosuje się bardzo często polipropylen, jednak przy produkcji pianek z tego polimeru występują trudności w procesie ich „twardnienia”. Okamoto [84] wykazał, iż w przypadku zastosowania nanokompozytów polipropylenowych, trudności te można pokonać, ponieważ posiadają one wysoki moduł Younga i przy jednoosiowym wydłużeniu wykazują tendencje do twardnienia. Wspomniany autor przedstawił odpowiednią aparaturę i opisał stosowany proces technologiczny. Sposób ten posiada dodatkową zaletę, ponieważ w zależności od składu nanokompozytu: polipropylen/MMT można otrzymać pianki o różnej wielkości i rozkładzie porów. Z publikacji Okamoto nie wynika jednak gdzie i na jaką skalę proces ten jest stosowany.

Z punktu widzenia tematyki niniejszej monografii najbardziej interesujące byłyby informacje literaturowe dotyczące możliwości przerobu nanokompozytów na włókna. W dostępnej literaturze przedmiotu niewiele jest informacji na powyższy temat. Interesujące ze względu na formowanie włókien z nanokompozytu są prace prowadzone przez Emila Gize [85].

Tematyka tych badań dotyczyła szybkiego przedzenia włókien z nanokompozytu poliamidu 6 otrzymanego w oparciu o modyfikowany MMT. Zakres pracy obejmował jedynie sam proces formowania włókien ze stopionego nanokompozytu. Do formowania włókien stosowane były dwa rodzaje kompozytu poliamidowego zawierające 2% i 5% MMT.

Proces szybkiego przedzenia włókien z nanokompozytu odbywał się podobnie jak w przypadku formowania włókien z samego poliamidu 6. Szybkość formowania zmieniana była w zakresie od 1000 m/min do 4000 m/min.

W badaniach poświęcono dużo uwagi procesowi nieizotermicznej krystalizacji tworzywa włókien. Wykazały one występowanie większej szybkości tego procesu dla nanokompozytu zawierającego 5% MMT oraz tendencję do tworzenia się odmiany krystalicznej  $\alpha$ . Wysoka temperatura (200°C) sprzyja powstawaniu postaci krystalicznej  $\alpha$  zarówno w przypadku nanokompozytu, jak i samego PA6.

Stwierdzono także, że krystalizacja nanokompozytu zachodzi przy mniejszych prędkościach przędzenia (1000-2000 m/min) niż dla PA6 (4000 m/min), przy czym struktura nanokompozytu charakteryzuje się dużą zawartością formy  $\alpha$ . Ogólnie można powiedzieć, iż w czasie szybkiego przędzenia krystalizacja nanokompozytu jest znacznie przyspieszona. Włókna z nanokompozytu wykazywały znacznie wyższy moduł Younga niż włókna z PA6, przędzone przy takiej samej szybkości odbioru. Wytrzymałość na zrywanie włókien z nanokompozytu była wyższa od wytrzymałości włókien z PA6 tylko w obszarze prędkości przędzenia około 3000 m/min. Praca ta wskazuje na możliwość formowania włókien z nanokompozytu metodą stopową i pewną poprawę właściwości tych włókien w porównaniu do włókien z PA6.

#### **4.1. Ogólne prawidłowości procesu formowania włókien metodą z roztworu na mokro w aspekcie wytwarzania włókien z nanokompozytów**

Formowanie włókien metodą z roztworu na mokro jest procesem złożonym, bowiem zachodzi w układzie wieloskładnikowym polimer – rozpuszczalnik – środek strącający.

W przypadku wytwarzania włókien z nanokompozytów dodatkowym czynnikiem wpływającym na wzajemne relacje pomiędzy tymi składnikami jest obecność w roztworze przędzalniczym, a następnie w zestalającej się strudze, nanopoleczeń o zróżnicowanej budowie chemicznej i oddziaływaniach z polimerem oraz rozpuszczalnikiem. Wpływ ten nie był dotychczas rozpatrywany w literaturze przedmiotu.

W procesie formowania włókien z roztworu na mokro występują dwa zasadnicze etapy, tj. proces zestalania i proces rozciągania, połączony zwykle z obróbką termiczną. Na przebieg procesu zestalania polimeru i wytworzoną po tym etapie strukturę wpływają następujące podstawowe czynniki:

- rodzaj polimeru, jego budowa chemiczna i charakterystyka fizykochemiczna, obejmująca średnią masę cząsteczkową oraz polimolekularność;
- rodzaj rozpuszczalnika i charakter jego oddziaływań z polimerem;
- rodzaj czynnika zestalającego.

Wprowadzenie do układu reakcyjnego MMT wpływa, jak to już wspomniano, na przebieg syntezy „in situ” nanokompozytu, a jego budowa może ulegać zmianie w zależności od stosunku ilościowego matrycy polimerowej do zawartości MMT, dając struktury interkalowane bądź eksfoliowane. Zmianie może ulegać także średnia masa cząsteczkowa oraz jej rozkład.



W przypadku nanokompozytu PIA i wyborze wariantu wprowadzenia MMT po zakończeniu etapu syntezy, parametry te uzależnione są wyłącznie od warunków procesu [18]. Również podczas wprowadzania nanododatków w trakcie sporządzania roztworów przedzalnicych PAN w DMF-ie, charakterystyka polimeru była zdefiniowana. Indeks polimolekularności określony stosunkiem  $M_w/M_n$  wynosił 2,6 dla modyfikowanego PIA, zaś dla kopolimeru PAN kształtował się na poziomie 3,1 [51, 86]. Jednocześnie wiadomo, iż ze względu na warunek włóknotwórczości polimeru korzystna jest dość wąska krzywa rozkładu mas cząsteczkowych i ograniczony udział frakcji zarówno o niskim, jak i zbyt wysokim ciężarze cząsteczkowym. Natomiast w przypadku prekursorowych włókien PAN bardziej pożądana jest szersza krzywa rozkładu, gdyż z takim jej charakterem związane jest równomierne wydzielenie produktów gazowych w etapie karbonizacji. Również rodzaj rozpuszczalnika (organiczny bądź nieorganiczny) i charakter jego oddziaływań z polimerem w istotny sposób wpływa na mechanizm procesu zestalania, a w przypadku np. włókien PAN warunkuje to wytworzenie struktury fibrylarniej włókien formowanych z roztworów w DMF-ie bądź globularnej przy stosowaniu jako rozpuszczalnika rodanku sodu. Zagadnienia te opisane zostały szczegółowo w pracy [87]. Od udziału czynnika zestalającego uzależniona jest „siła wytrącająca” kąpieli, decydująca o mechanizmie zestalania dyfuzyjnym bądź kropowym.

O przebiegu procesu zestalania decyduje szybkość wymiany masy, czyli dyfuzji rozpuszczalnika z zestalającej się strugi do kąpieli zestalającej oraz zachodząca w przeciwnym kierunku dyfuzja nierozpuszczalnika. Obecność w roztworze przedzalnicych nanododatków może wpływać na spowolnienie szybkości tych procesów, szczególnie w przypadku warstwowej budowy montmorylonitu lub obecności większych aglomeratów innych nanododatków.

Następnym czynnikiem decydującym o przebiegu procesu zestalania jest szybkość przemian fazowych i strukturalnych, następujących po przekroczeniu, określonych równowagą, stanów krytycznych. Również na szybkość przemian fazowych może wpływać obecność w roztworze nanododatków o różnej budowie chemicznej i związanych z tym oddziaływaniami z makrocząsteczkami polimeru.

Zasadniczym warunkiem zestalania się roztworu polimeru w procesie formowania włókien metodą z roztworu na mokro jest bowiem zmiana składu oraz związane z nią przemiany strukturalne i fazowe, prowadzące do żelowania i wytrącania się polimeru z roztworu [88]. Przy czym bardzo prawdopodobne jest to, że proces rozdziału fazowego zachodzi według mechanizmu powstawania zarodków i następującym po tym wzroście cząsteczek nowej fazy [87]. Kształtowanie początkowej struktury włókien związane jest z procesem rozdziału fazowego, zachodzącego podczas wprowadzania strugi roztworu do kąpieli zestalającej [89]. W wyniku kontaktu roztworu polimerowego z nierozpuszczalnikiem przy określonym stężeniu dochodzi do rozdziału fazowego na dwie równowagowe fazy. Jedną z tych faz stanowi bardzo rozcieńczony roztwór polimeru (praktycznie ciecz składająca się z rozpuszczalnika i nierozpuszczalnika), natomiast druga faza to roztwór polimeru o wysokim stężeniu i wysokiej lepkości, który tworzy przestrzenny szkielet i powoduje zanik płynności całego układu [90]. Kinetyka powstawania struktury podczas

zestawienia obejmuje trzy kolejno po sobie następujące stadia. Pierwszym stadium tworzenia struktury jest powstawanie silnie nasyconego roztworu w wyniku spadku ilości zawartego w nim rozpuszczalnika (dyfuzja rozpuszczalnika z roztworu przedzalniczego do kąpieli) lub w wyniku obniżenia stężenia rozpuszczalnika (w wyniku dyfuzji nierozpuszczalnika do roztworu przedzalniczego). Natomiast kolejne stadia to powstawanie centrów wzrostu fazy polimerowej oraz wzrost tej fazy [91]. Centrum wzrostu fazy polimerowej (ze specyficznego rodzaju „zarodkami”) mogą być także nanododatki rozproszone w roztworze, które ze względu na oddziaływanie powierzchniowe ułatwiać będą powstawanie skupisk makrocząsteczek, a następnie ich przekształcanie w fazę stałą. W badaniach dotyczących tych zjawisk (ale zachodzących bez udziału nanododatków) stwierdzono, iż przemieszczanie się granicznej linii powstawania struktury jest proporcjonalne do czasu, natomiast przemieszczenie frontu dyfuzji do pierwiastka kwadratowego czasu w potęgę 1/2:

$$l_d = K \cdot t^{1/2} \quad (2)$$

$$l_s = K' \cdot t \quad (3)$$

gdzie:  $l_d$  i  $l_s$  – graniczne linie przemieszczania się frontu dyfuzji i powstawania struktury,

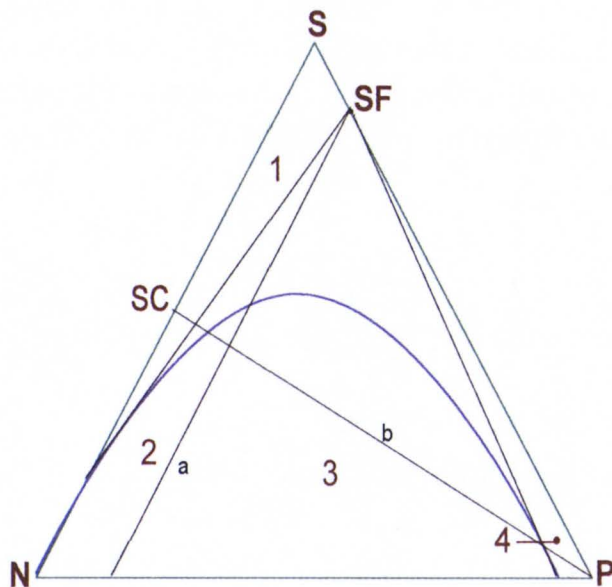
$t$  – czas,

$K, K'$  – współczynniki proporcjonalności.

Rozpad na fazy amorficzne roztworów polimerów w kąpieli zestalającej regulowany jest procesami dyfuzyjnymi: nierozpuszczalnika do wnętrza strugi i rozpuszczalnika na zewnątrz. Szybkość rozpadu (kinetyka tworzenia nowej fazy) zależy od składu i stężenia kąpieli zestalającej, temperatury i pozostałych parametrów procesu formowania. Najsilniejszy wpływ wywiera przy tym bez wątpienia rodzaj i skład kąpieli zestalającej, odbijający się w sposób szczególnie wyraźny zarówno na budowie strukturalnej powstających włókien, jak i na defektywności tej budowy [87].

Podczas zestalania się roztworów przedzalniczych występuje często również zjawisko żelowania, czyli przemiana płynnego roztworu w elastyczne ciało stałe bez zmian składu. W literaturze przedmiotu istnieje wiele teorii dotyczących tego zjawiska. Według jednej z nich żele to luźny układ sieci przestrzennej makrocząsteczek polimeru wypełnionej rozpuszczalnikiem z niewielkim udziałem czynnika zestalającego [88]. Stwierdzono również, że w wielu przypadkach procesowi żelowania towarzyszy rozdział faz w wyniku powstawania żelu niejednorodnego bądź w wyniku zjawiska synerzy („wyciśnięcie” rozpuszczalnika poza układ i skurcz sieci). Jednakże najbardziej prawdopodobną wydaje się teoria przedstawiona przez A. Ziabickiego, według której proces ten zachodzi w układzie jednofazowym, a zmianie ulega tylko liczba wiązań pomiędzy makrocząsteczkami oraz konformacja łańcuchów [88]. Biorąc pod uwagę strukturę morfologiczną włókien opuszczających kąpiel zestalającą, proces zestalania powinien obejmować silne żelowanie roztworu przedzalniczego, poprzedzające rozdział faz.

Tak więc kinetyka procesu zestalania zależy zarówno od szybkości zmian składu, jak również od szybkości przemian fazowych i strukturalnych. Pomijając zagadnienie zestalania w wyniku reakcji chemicznych, szybkość zmian składu warunkuje nie tylko ilościowy przebieg zestalania, ale również jego przebieg jakościowy, czyli występowanie przemian strukturalnych. Czynnikiem odgrywającym znaczącą rolę w przebiegu przemian fazowych jest stosunek bezwzględnej wartości strumienia rozpuszczalnika  $J_S$  opuszczającego włókno i strumienia nierozpuszczalnika  $J_N$  skierowanego do wnętrza włókna. Zagadnienie to obrazuje rysunek 4.1, przedstawiający zmiany składu roztworu przędzalniczego w kąpieli wytrącającej.



Rys. 4.1. Schemat zmian składu roztworu przędzalniczego w kąpieli wytrącającej  
P – polimer; S – rozpuszczalnik, N – czynnik wytrącający [88], SF – skład roztworu przędzalniczego, SC – skład kąpieli zestalającej, a – linia stałego udziału polimeru  $J_S/J_N = 1$ , b – linia stałego składu kąpieli zestalającej, rysunek nie uwzględnia obszaru żelowania

Na wykresie fazowym można wyodrębnić cztery zasadniczo różne obszary, w których odbywa się zmiana składu roztworu [88].

- Obszar 1 – w tym obszarze stosunek strumieni ( $J_S/J_N$ )  $< 1$ , tak więc stężenie polimeru w układzie maleje, jednakże nie następuje przekroczenie składu krytycznego. W obrębie tego obszaru zachodzi "rozcieńczenie" roztworu przędzalniczego rozpuszczalnikiem, bądź nierozpuszczalnikiem, lecz nie są spełnione warunki konieczne do rozdziału faz, czyli nie następuje wytrącanie polimeru.
- Obszar 2 – ( $J_S/J_N$ )  $< 1$ , podobnie jak w poprzednim obszarze stężenie polimeru maleje, jednak w pewnym momencie następuje przekroczenie składu krytycznego i zachodzi możliwość rozdziału faz.
- Obszar 3 – ( $J_S/J_N$ )  $> 1$ , w obszarze tym następuje wzrost stężenia polimeru z możliwością rozdziału faz.

- Obszar 4 –  $(J_S/J_N) > 1$ , występuje wzrost stężenia polimeru, jednakże bez przekroczenia składu krytycznego.

Prowadzenie procesu formowania w obrębie obszaru 1 jest całkowicie wykluczone, ze względu na brak rozdziału fazowego i możliwości wzrostu zawartości polimeru. Natomiast w przypadku pozostałych obszarów, czyli obszaru 2, 3, 4 może być realizowane formowanie włókien metodą z roztworu na mokro, z różną szybkością względną wymiany masy i z różną strukturą końcowego włókna.

Procesy zestalania w przypadku formowania włókien metodą z roztworu na mokro przebiegają głównie w obszarach 2 lub 3 (w zależności od założonych właściwości włókien), powyżej linii składu kąpieli zestalającej b. Zachodzące podczas zestalania roztworu przedziałniczego zmiany składu oraz przemiany strukturalne i fazowe, uzależnione są od parametrów procesowych warunkujących wytworzenie określonego charakteru struktury porowatej oraz jej radialnego zróżnicowania.

Rodzaj wytworzonej po tym etapie struktury decyduje także o jej podatności na procesy deformacyjne w następnych etapach, czyli podczas rozciągania plastyfikacyjnego. Makroheterogenność struktury uzależniona jest głównie od zawartości rozpuszczalnika w kąpieli zestalającej. Podczas zestalania w kąpieli tzw. „ostrej”, o dużej sile wytrącającej (niewielki udział rozpuszczalnika), na powierzchni kontaktu kąpieli ze strugą roztworu przedziałniczego dochodzi do wytworzenia sztywnej błonki zestalonego polimeru. Nie jest ona zdolna do przenoszenia naprężeń zewnętrznych związanych z siłą odbioru włókna. Dochodzi do jej pęknięć i wtargnięcia kąpieli do wnętrza strugi. Efektem tego jest wytworzenie radialnie ułożonych dużych porów w kształcie kropli, a taki mechanizm zestalania nazywany jest kropłowym. Wytworzona po etapie zestalania struktura charakteryzuje się występowaniem warstwy zewnętrznej skórki o dużej zawartości i gęstości oraz warstwy wewnętrznej (rdzenia) o dużej makroheterogeniczności, z obecnością porów o bardzo dużych i o dużych rozmiarach oraz wysoką całkowitą objętością porów. Struktura ta ulega zmianie wraz ze zwiększeniem udziału rozpuszczalnika w kąpieli zestalającej. Prowadzenie procesu w kąpielach „łagodnych” powoduje, iż w wyniku podwyższonej zawartości rozpuszczalnika powstająca na powierzchni zestalającej się strugi błonka jest elastyczna i zdolna do przenoszenia naprężeń zewnętrznych. Proces zestalania zachodzi w wyniku wymiany masy poprzez warstwę, stanowiącą pewnego rodzaju filtr dyfuzyjny, a mechanizm takiego zestalania nazywany jest dyfuzyjnym. Efektem tego jest wytworzenie struktury drobnoporowatej, charakteryzującej się dużą równomiernością rozłożenia porów w całej objętości włókna.

Drugim parametrem decydującym o mechanizmie procesu zestalania jest temperatura kąpieli koagulacyjnej. Z jej podwyższeniem związane jest „zaostrenie” warunków zestalania w wyniku wzrostu szybkości procesu dwukierunkowej wymiany masy. Typowe łagodne warunki zestalania odpowiadają prowadzeniu procesu w niskich temperaturach, w kąpielach o podwyższonej zawartości rozpuszczalnika.

Z przebiegiem procesów dyfuzyjnych i stosunkiem strumieni rozpuszczalnika  $j_S$  do nierozpuszczalnika  $j_N$  związany jest kształt przekroju poprzecznego uzyskiwanych włókien. Wówczas, gdy  $j_S/j_N < 1$  dochodzi do pęcznienia zestalającego się

włókna, jego kształt przekroju poprzecznego będzie zbliżony do kołowego, z możliwością wystąpienia rozwinięcia linii brzegowej na skutek pęknięć sztywnej błonki, powstającej na powierzchni zestalającej się strugi (obszar 2, rys. 4.1). Wówczas, gdy  $j_S/j_N > 1$  kształt przekroju poprzecznego uzależniony będzie od zróżnicowania sztywności błonki wzdłuż promienia włókna. Gdy jest ono niewielkie, a wytworzona błonka wykazuje elastyczność i zdolność do odkształceń, to przekrój poprzeczny zachowa kształt kołowy. W miarę postępu procesu zestalania zmniejszaniu ulegać będzie jego pole powierzchni. Jeżeli natomiast błonka wytworzona na powierzchni zestalającej się strugi będzie sztywna i nie będzie ulegać deformacji, to w miarę postępu procesów wymiany masy dojdzie do spłaszczenia lub zapadnięcia przekroju poprzecznego i wytworzenia przekroju zbliżonego kształtem do „piszczeli” lub „fasolki” (obszar 3, rys. 4.1). Ponieważ kształt przekroju poprzecznego włókien uzależniony jest od stosunku strumieni rozpuszczalnika i nierozpuszczalnika, na ich wartość oprócz warunków procesu zestalania może wpływać także obecność w zestalającej się strudze różnego rodzaju nanododatków, a w szczególności glinokrzemianów warstwowych działających w kierunku obniżenia szybkości procesów dyfuzyjnych. Ich obecność może także rzutować na wartość tzw. orientacji przędzalniczej [87], odpowiadającej z reguły dwukrotnemu rozciągowi włókien i uzależnionej także od warunków procesu zestalania. Ma ona jednak ograniczone znaczenie, bowiem na wartość całkowitej orientacji finalnych włókien składa się głównie orientacja uzyskana w etapie rozciągu plastyfikacyjnego.

Przedstawione powyższe podstawowe aspekty procesu formowania włókien metodą z roztworu na mokro, uwzględniające także obecność nanododatków w płynie przędzalniczym, świadczą o złożoności tego procesu. Dodatkowo wpływa na to fakt, iż proces tworzenia fazy stałej zachodzi w polu działania naprężeń związanych z siłą odbioru włókna i gradientów prędkości zmieniających się na długości drogi formowania. Tak więc, na mechanizm tworzenia struktury włókien nakładają się czynniki kinetyczne, zależne zarówno od właściwości reologicznych roztworów przędzalniczych, jak i kompleksu sił zewnętrznych i naprężeń wewnętrznych powstających w płynnej strudze i zestalającym się włóknie. Bilans sił w przypadku metody formowania włókien z roztworu można zapisać w postaci równania przedstawionego przez A. Ziabickiego [88]

$$F_{odb} = F_{pow} - F_{graw} + F_{in} + F_{areo} + F_{reo} \quad (4)$$

gdzie:  $F_{odb}$  – wypadkowa siła odbioru włókna,

$F_{pow}$  – siła związana ze zmianami swobodnej powierzchni strugi, która jest zależna w sposób proporcjonalny do napięcia powierzchniowego na granicy faz: struga – ośrodek zestalający,

$F_{graw}$  – siła ciężkości, znak tej siły i jej wartość zależą od stosowanego układu do formowania włókien,

$F_{reo}$  – siła zależna od naprężeń normalnych wytworzonych w czasie przepływu cieczy przez kanaliki filiiery oraz naprężeń wywołanych działaniem przyłożonej siły odbierającej,



$F_{in}$  – siła związana z przyspieszeniem strugi zestalającego się polimeru, od prędkości początkowej  $V_0$  do prędkości odbioru  $V_L$ ,

$F_{areo}$  – siła tarcia powierzchni strugi o otaczający ośrodek.

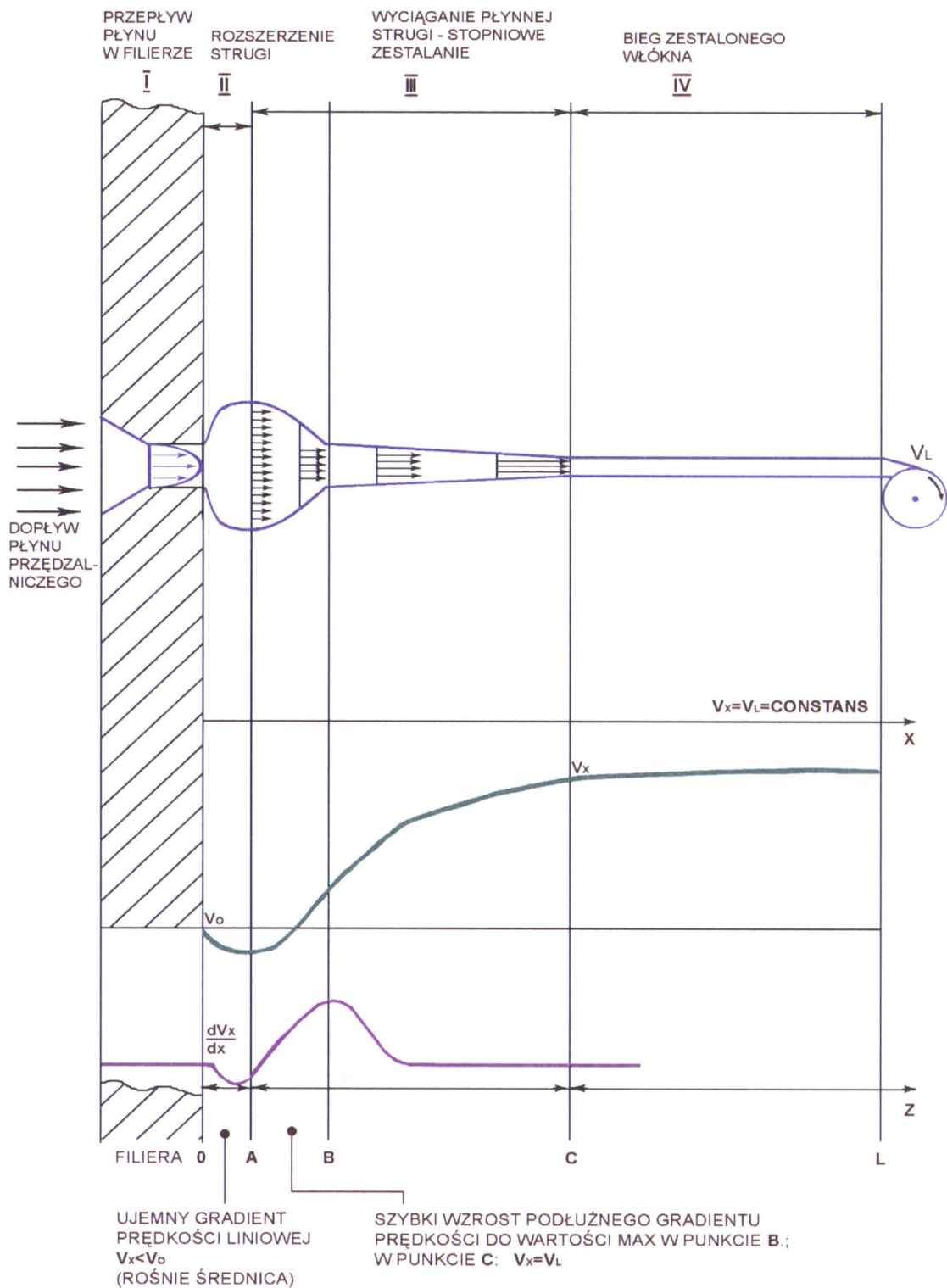
Na poszczególne składniki ogólnego bilansu sił może wywierać wpływ także obecność nanododatków w roztworze przedzalniczym. Niewątpliwie, na wartość sił  $F_{reo}$  oraz  $F_{in}$  wpływa tarcie wewnętrzne układu, kształtujące się odmiennie w porównaniu do roztworu niezawierającego nanododatków. Również wartość siły odbioru koniecznej do zrównoważenia poszczególnych sił składowych może być większa.

Należy się także spodziewać, iż orientacja elementów strukturalnych zachodząca w wyniku występowania poprzecznego gradientu prędkości podczas przepływu płynu przedzalniczego w kanaliku filiiery oraz orientacja wzdłużna, będąca efektem występowania podłużnego gradientu prędkości, będą kształtować się odmiennie w przypadku obecności w roztworze przedzalniczym i w stopniowo zestalającej się strudze pakietów, bądź warstw MMT, lub też aglomeratów innych nanododatków. Dotyczyć to może także strefy rozszerzenia strugi, w której dochodzi do relaksacji naprężeń wewnętrznych.

Na drodze formowania włókien (rys. 4.2) można bowiem wyodrębnić charakterystyczne obszary i strefy.

- Obszar przepływu płynu przedzalniczego w kanaliku filiiery, który charakteryzuje się występowaniem, zbliżonego do parabolicznego, rozkładu prędkości oraz występowaniem poprzecznego gradientu prędkości, będącego przyczyną orientacji filierowej.
- Obszar pozafilierowy, w którym występują:
  - Strefa rozszerzenia strugi. W strefie tej zachodzi relaksacja naprężeń wewnętrznych powstałych podczas przepływu płynu przedzalniczego przez kanalik filiiery. Poprzeczny gradient prędkości maleje do zera, natomiast podłużny gradient prędkości przyjmuje wartości ujemne (rys. 4.2).
  - Strefa „wyciągania” płynnej strugi. W strefie tej zachodzi szybki wzrost podłużnego gradientu prędkości. Przyjmuje on wartość maksymalną w pobliżu punktu B, w wyniku czego zachodzi orientacja elementów strukturalnych w kierunku poosiowym. Następuje gwałtowne przyspieszenie strugi polimeru przy małych jeszcze zewnętrznych oporach reologicznych, czemu towarzyszy zmniejszenie średnicy zestalającej się strugi. Postępujący podczas stopniowego zestalania strugi wzrost oporów reologicznych skutkuje zmniejszeniem wartości podłużnego gradientu prędkości, aż do uzyskania wartości zerowej na końcu strefy.
  - Strefa biegu zestalonego włókna. W strefie tej nie zachodzą zmiany orientacji, gdyż podłużny gradient prędkości przyjmuje wartość równą zero.





Rys. 4.2. Zmiany prędkości i gradientu prędkości zachodzące wzdłuż drogi formowania w stopniowo zestalającej się strudze polimeru

$V_x$  – prędkość w danym punkcie drogi,  $V_L$  – średnia prędkość odbioru włókna,  $(dV_x/d_x)$  – podłużny gradient prędkości [51, 92, 93]

Podstawowym parametrem, z którym związana jest podatność wytworzonej w etapie zestalania struktury włókien na procesy deformacyjne w etapie rozciągu, jest wartość wyciągu filierowego. Podczas formowania włókien metodą z roztworu na mokro, proces może być realizowany zarówno przy dodatnich, jak i ujemnych wartościach

tego parametru. Uzyskaniu włókien o podwyższonych wskaźnikach wytrzymałościowych sprzyja stosowanie ujemnych wartości wyciągu filierowego, natomiast ze stosowaniem dodatnich jego wartości związane jest otrzymywanie włókien o podwyższonej porowatości.

### **Etap rozciągania**

Proces rozciągania posiada decydujący wpływ na kształtowanie się orientacji wewnętrznej i związanych z tym właściwości wytrzymałościowych włókien. Jak to opisano wcześniej, dla nanokompozytów z udziałem MMT, jego obecność w matrycy polimerowej skutkuje wzrostem właściwości wytrzymałościowych uzyskanych tworzyw. Również w przypadku włókien z nanokompozytu PIA można było zakładać korzystny wpływ obecności MMT w tworzywie na ich właściwości wytrzymałościowe. Istnieje bowiem możliwość wytworzenia oddziaływań drugorzędowych pomiędzy znajdującym się na powierzchni warstw silikatowych atomem tlenu a wodorem grup amidowych makrocząsteczek tworzywa PIA. Z drugiej strony można przypuszczać, iż z obecnością w tworzywie niewłóknotwórczego nanododatku związane będzie obniżenie podatności na procesy deformacyjne w etapie rozciągu.

Niewątpliwie właściwości wytrzymałościowe włókien uzależnione są nie tylko od orientacji makrocząsteczek tworzywa, ale także od równoległego ułożenia pakietów bądź warstw MMT w kierunku osi włókna. Decydujące znaczenie odgrywa tu występowanie zjawiska eksfoliacji, bowiem przy braku interkalacji, rozdzielenie pakietów MMT na poszczególne warstwy ułatwiać będzie nie tylko ich orientację, ale wpływać będzie także na zwiększenie możliwości powstawania wiązań drugorzędowych zarówno pomiędzy makrocząsteczkami tworzywa, jak i pomiędzy makrocząsteczkami a warstwami MMT. Efekt ten może w znaczący sposób skompensować negatywny wpływ obecności niewłóknotwórczego nanododatku na przebieg procesów deformacyjnych w etapie rozciągu oraz możliwy do uzyskania stopień rozciągu. Związany z obecnością w tworzywie nanododatku wzrost tarcia wewnętrznego układu skutkować będzie wzrostem naprężenia rozciągającego, co może również pozytywnie wpływać na efektywność tego procesu.

Efektywność procesu rozciągu rozumiana jest jako podwyższenie orientacji ogólnej oraz zwiększenie wytrzymałości właściwej włókien. Przy czym współczynnik orientacji ogólnej uzyskiwanych włókien jest funkcją: stopnia rozciągu, czasu relaksacji oraz czasu dyfuzji, wówczas gdy proces rozciągu realizowany jest w środowisku plastyfikatora. Ogólnie można stwierdzić, iż współczynnik orientacji ogólnej wzrasta wraz ze:

- wzrostem stopnia rozciągu  $R$ ,
- wzrostem prędkości procesu rozciągania  $V_R$ ,
- obniżeniem temperatury rozciągania  $T_R$ , przy zachowaniu jej poziomu powyżej temperatury zeszklenia,
- obniżeniem ruchliwości molekularnej (w przypadku rozciągania w środowisku plastyfikatora),
- wzrostem naprężenia rozciągającego  $\sigma$  [87].

Jednakże podczas realizacji procesu technologicznego należy przyjąć kompromis pomiędzy łatwością i równomiernością przebiegu tego procesu a uzyskaną wartością stopnia orientacji elementów strukturalnych oraz mechanicznych właściwości włókien. W przypadku polimerów o sztywnej budowie makrocząsteczki tworzywa jakimi są poliimidoamidy, a także nanokompozyty na bazie tego polimeru, istotny wpływ na właściwości wytrzymałościowe włókien może mieć deformacja jeszcze płynnej strugi, zachodząca w wyniku występowania w etapie zestalania podłużnego gradientu prędkości. Duże znaczenie będzie w związku z tym odgrywać wartość wyciągu filierowego. W celu uzyskania włókien o podwyższonych właściwościach wytrzymałościowych, np. prekursorowych włókien poliakrylonitrylowych, proces rozciągu prowadzony jest w różnych mediach o wzrastającej temperaturze, co umożliwia kształtowanie struktury rozciąganego włókna na coraz wyższym poziomie energetycznym. Zasada ta powinna być także stosowana w przypadku włókien z nanokompozytu PAN przeznaczonych do otrzymywania włókien węglowych do zastosowań medycznych, wykazujących właściwości osteokonduktywne i osteoproduktywne, ze względu na obecność pierwiastków wprowadzonych w postaci nanododatków na etapie wytwarzania prekursora.

Podczas wieloetapowego procesu rozciągania pierwszy etap prowadzony jest zwykle w kąpeli plastyfikacyjnej o określonych parametrach technologicznych (udziale rozpuszczalnika w kąpeli i jej temperaturze), od których uzależniona jest ruchliwość molekularna makrocząsteczek tworzywa. Jednakże w związku z tym, iż rozpuszczalnik działający jak plastyfikator znajduje się głównie w obszarach amorficznych, nie następuje głęboka przebudowa strukturalna, do której może dochodzić w kolejnym etapie procesu rozciągania. Proces rozciągu plastyfikacyjnego przebiega najbardziej efektywnie w pobliżu temperatury zeszklenia. Natomiast drugi etap procesu rozciągu prowadzony jest przy znacznie wyższej temperaturze, np. dwuetapowy rozciąg w przegrzanej parze wodnej o temperaturze 135-145°C oraz rozciąg termiczny. Umożliwia to uzyskanie wysokich wartości rozciągu całkowitego na poziomie 1300-1500% [87]. Można się spodziewać, iż te ogólne prawidłowości będą obowiązywać także w przypadku włókien z nanokompozytu PAN.

W przypadku polimeru o giętkiej budowie makrocząsteczek tworzywa, jakim jest poliakrylonitryl, jak to stwierdzono w pracach [94-96], oprócz stopnia rozciągu istotną rolę odgrywa wartość naprężenia rozciągającego, a przy stosowaniu wieloetapowego procesu rozciągania o właściwościach wytrzymałościowych włókien decyduje nie tylko wielkość rozciągu całkowitego, ale także odpowiedni rozkład rozciągów w poszczególnych etapach tego procesu. Przy czym wartość siły rozciągającej w wieloetapowym procesie rozciągania powinna wynosić od 0,6-0,8 jej wartości maksymalnej, a ostatni etap rozciągu powinien być prowadzony przy deformacjach zbliżonych do maksymalnych. Wiadomo bowiem, iż otrzymywanie poliakrylonitrylowych włókien prekursorowych związane jest ze stosowaniem dużych deformacji, co może powodować wystąpienie niekorzystnego efektu przeciągnięcia włókien, ujawniającego się dopiero podczas karbonizacji. Może to prowadzić do obniżenia wytrzymałości włókien węglowych. Zjawisko występowania efektu przeciągnięcia i jego mechanizm wyjaśniono w pracy [87].

Kształtowanie ostatecznej struktury i właściwości włókien PAN zachodzi w procesie rozciągu termicznego oraz stabilizacji termicznej.

W przypadku włókien poliimidoamidowych modyfikacja tworzywa polegająca na wprowadzeniu do łańcucha makrocząsteczki segmentów giętkich pochodzących od diaminy [97-99] poprawiła podatność tworzywa na procesy deformacyjne. Ponieważ rozciąg plastyfikacyjny prowadzony jest znacznie poniżej temperatury zeszklenia ( $T_g$  na poziomie  $285^\circ\text{C}$ ), uzyskanie wytrzymałości właściwej wynoszącej  $30\text{ cN/tex}$  możliwe jest wyłącznie w etapie rozciągu termicznego, prowadzonego w atmosferze gazu obojętnego.

W przypadku rozciągu termicznego włókien PAN podczas tego etapu procesu dochodzi przede wszystkim do dalszej zmiany wielkości i uporządkowania agregatów parakrystalicznych, orientacji makrocząsteczek w obszarach nieuporządkowanych oraz zmiany charakteru porowatości. Głównymi parametrami technologicznymi, odgrywającymi znaczącą rolę podczas procesu rozciągu termicznego, są temperatura oraz wartość rozciągu maksymalnego. W wyniku podwyższenia temperatury generalnie wzrasta możliwa do osiągnięcia wielkość rozciągu i wytrzymałość włókien. Jednakże przekroczenie „granicznej” temperatury powoduje obniżenie możliwego do osiągnięcia stopnia rozciągu, co jest związane prawdopodobnie z zerwaniem wiązań drugorzędowych pomiędzy makrocząsteczkami w wyniku fluktuacji termicznej [87]. Czynniki mającymi bardzo duży wpływ na mechanizm zjawisk zachodzących podczas rozciągu termicznego są wielkość deformacji oraz temperatura procesu. W wyniku dostarczenia do rozciąganych włókien energii cieplnej zwiększa się ruchliwość makrocząsteczek w obszarach nieuporządkowanych. Działanie siły rozciągającej powoduje deformację plastyczną włókna, co prowadzi do wzrostu uporządkowania struktury zarówno na poziomie cząsteczkowym, jak i orientację wzdłużną elementów strukturalnych.

Mechanizm zjawisk zachodzących podczas rozciągu termicznego zależy również od struktury włókien „żelowych” (fibrylarna lub globularna), a tym samym związany jest z rodzajem stosowanego podczas formowania rozpuszczalnika.

Na przebieg procesu rozciągania wpływa także niejednorodność makrostruktury. Wiadomo bowiem, że zróżnicowanie struktury typu skórka-rdzeń powoduje, iż rozciąg poszczególnych warstw w przekroju włókna zachodzi inaczej.

Stabilizacja termiczna ma na celu zakończenie zmian strukturalnych zachodzących we włóknie oraz relaksację naprężeń wewnętrznych powstałych w kolejnych etapach procesu rozciągania. Proces ten powinien być prowadzony w temperaturach wyższych od temperatury  $T_g$  (temp. zeszklenia) oraz niższych od temperatury, w której następuje zanik orientacji i krystaliczności oraz płynięcie polimeru. Jednym z głównych czynników jest również czas prowadzenia tego procesu. W przypadku, gdy proces stabilizacji termicznej prowadzony jest powyżej temperatury zeszklenia, czasy relaksacji skracają się do kilku sekund powodując zanik naprężeń wewnętrznych. Wpływ na przebieg tego procesu mogą mieć różnego rodzaju substancje spęczniające, które osłabiają oddziaływania międzycząsteczkowe i przyspieszają relaksację naprężeń wewnętrznych. Uzyskany efekt uzależniony jest od tego, czy proces stabilizacji prowadzony jest w stanie luźnym, czy naprężonym [87].

## 5. WŁÓKNA Z NANOKOMPOZYTU PIA

Z budową chemiczną tworzywa włókien poliimidoamidowych (obecnością pierścieni aromatycznych oraz ugrupowań imidowych) związana jest ich wysoka odporność termiczna, porównywalna z włóknami poliimidowymi i aramidowymi. Jednocześnie spełniają one warunek barierowości na działanie strumienia ciepłego i płomienia, a wartość indeksu tlenowego jest na poziomie 30 [100].

Cechy te oraz dobra przerobowość na płaskie wyroby włókiennicze warunkują ich zastosowanie do celów tekstylnych, głównie jako odzież ochronną tzw. pierwszego kontaktu z płomieniem oraz na tkaniny dekoracyjne w gmachach użyteczności publicznej i w środkach lokomocji. Dobre właściwości elektroizolacyjne rozszerzają ich zastosowanie na wyroby techniczne [101]. Wytwarzane są pod nazwą handlową Kermel w dwóch asortymentach jako włókna odcinkowe o wytrzymałości właściwej na poziomie 14-15 cN/tex i masie liniowej 22 dtex (długość cięcia 40-50 mm) oraz o masie liniowej 40 dtex (długość cięcia 60 mm) i wytrzymałości właściwej na poziomie 35-40 cN/tex. Uzyskanie tego poziomu wytrzymałości wymaga stosowania rozciągu termicznego prowadzonego w temperaturze około 300°C w środowisku gazu obojętnego [100]. Nie jest to jednak konieczne w przypadku przerobu większości asortymentu włókien odcinkowych na przędzę.

Podstawową zaletą włókien poliimidoamidowych jest wydzielanie podczas kontaktu z płomieniem bardzo małych ilości dymu i praktycznie brak toksycznych produktów rozkładu. Synteza tworzywa jest proekologiczna, a jedynym produktem ubocznym reakcji polikondensacji bezwodnika trimelitowego z aromatycznymi diizocyjanianami jest CO<sub>2</sub>, łatwo usuwalny ze środowiska reakcji. Roztwór poreakcyjny może być bezpośrednio zastosowany do formowania włókien metodą z roztworu na mokro. Reakcja przeprowadzana jest w polarnych rozpuszczalnikach przeważnie w N-metylopyrolidonie. Syntezy różnego typu poliimidoamidów oraz kopoliamidów, prowadzonej w różnych rozpuszczalnikach oraz właściwości uzyskanych produktów dotyczy praca [102].

Modyfikacja tworzywa (w porównaniu do tworzywa włókien Kermel), polegająca na wprowadzeniu do łańcucha makrocząsteczki segmentów giętkich, pochodzących od diaminodifenylometanu bądź diaminodifenylolektenu [97-99, 101], w wyniku wzrostu podatności na deformacje, umożliwiła uzyskanie już po etapie rozciągu plastyfikacyjnego wytrzymałości na poziomie 15-16 cN/tex, przy zachowaniu wysokich właściwości termicznych włókien [103]. Odpowiednio ukierunkowany dobór parametrów procesowych umożliwił otrzymywanie włókien PIA alternatywnie: o wyższych właściwościach wytrzymałościowych, bądź sorpcyjnych, związanych z ich podwyższoną porowatością oraz charakterem wytworzonej struktury porowatej, co predysponuje je jako surowiec do wytwarzania odzieży ochronnej o podwyższonym komforcie użytkowania. Podwyższona porowatość włókien z modyfikowanego PIA może jednak skutkować obniżeniem ich barierowości na działanie strumienia ciepłego i płomienia. Na tym tle powstała koncepcja wprowadzenia do tworzywa włókien montmorylonitu (MMT). Zakładano, iż obecność we włóknach pakietów,

ładź warstw MMT, zwiększając barierowość na działanie strumienia ciepłego i płomienia, skompensuje efekt podwyższonej porowatości i związanych z tym korzystnych właściwości sorpcyjnych włókien. Jednocześnie sama struktura nanokompozytu o budowie warstwowej i silnie rozwiniętej powierzchni międzyfazowej może sprzyjać kształtowaniu się dobrych właściwości sorpcyjnych uzyskiwanych włókien.

Bazując na znanych ogólnie właściwościach nanokompozytów, wykazujących lepsze właściwości wytrzymałościowe niż niemodyfikowane polimery, można się spodziewać także lepszych właściwości włókien, w przypadku zastosowania do ich wytwarzania tworzywa o charakterze nanokompozytu, otrzymanego przez interkalację blokowego poliimidoamidu w zmodyfikowanym warstwowym glinokrzemianie ładź eksfoliację jego pakietów w matrycy polimerowej. Powstawanie wiązań drugorzędowych pomiędzy atomem tlenu pochodzącym od glinokrzemianu a grupami amidowymi tworzywa włókien (podobnie jak w przypadku włókien z poliamidu 6) powinno w pewnym stopniu skompensować niekorzystny wpływ obecności nanododatku na przebieg procesów deformacyjnych w etapie rozciągu. Korzystny jest także fakt, iż w przypadku stosowania do wytwarzania włókien z nanokompozytu metody formowania z roztworu na mokro, posiada ona tę zaletę, iż pozwala na nadanie włóknom zespołu właściwości, jakich nie można uzyskać przez samą zmianę parametrów i optymalizację procesu formownia włókien, np. metodą ze stopu. Możliwe jest także takie ukierunkowanie procesu optymalizacji właściwości włókien, aby uzyskać unikatowe połączenie podwyższonej porowatości i właściwości sorpcyjnych z wytrzymałością odpowiednią do przerobu włókienniczego. Obecność w tworzywie włókien PIA montmorylonitu powinna skutkować nie tylko zwiększeniem barierowości na działanie płomienia, ale także działać w kierunku podniesienia ich wysokich już właściwości termicznych związanych z budową chemiczną tworzywa.

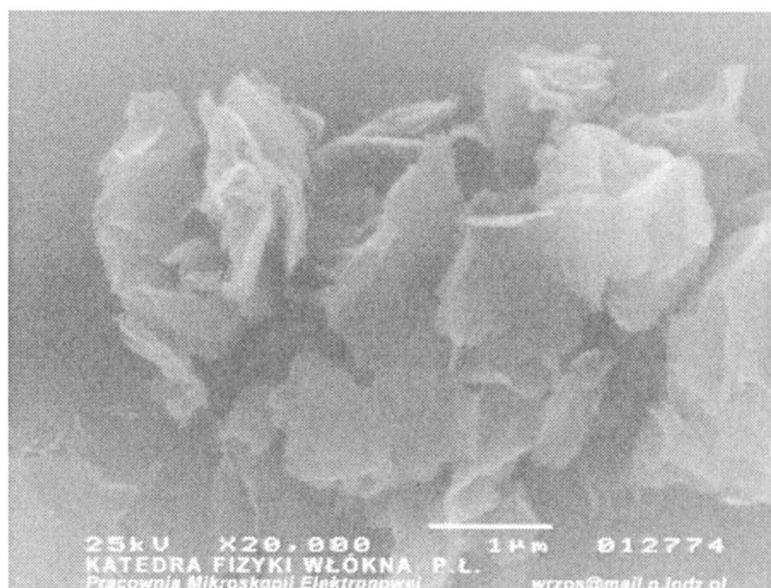
Wszystkie te czynniki stanowiły podstawę do podjęcia badań nad otrzymywaniem włókien z nanokompozytu PIA realizowanych w ramach prac [19,104].

Podstawowym celem tych badań w aspekcie technologicznym było opracowanie warunków wytwarzania włókien z nanokompozytu PIA wykazujących unikatowe połączenie opisanych powyżej właściwości. Wymagało to określenia wpływu podstawowych parametrów procesowych na strukturę i właściwości uzyskiwanych włókien oraz przeprowadzenia procesu optymalizacyjnego, przy wykorzystaniu komputerowego systemu wspomaganie eksperymentu, dostosowanego do procesu wytwarzania włókien metodą z roztworu na mokro [87]. Dla tak formowanych włókien występuje bowiem z reguły przeciwstawna tendencja wpływu parametrów procesowych na właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe.

Stosowano roztwory poreakcyjne nanokompozytu PIA otrzymane w warunkach podanych w pracy [97], zawierające trzy rodzaje MMT:

- Nanomer PGW, produkt handlowy firmy Nanocor. Jego budowa płytkowa widoczna jest na zdjęciu z mikroskopu skaningowego (rys. 5.1), a rozmiary płytek wynoszą 800 x 550 nm,
- Montmorylonit modyfikowany kwasem aminododekanowym,
- Montmorylonit modyfikowany oktadecyloaminą.





Rys. 5.1. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego montmorylonitu MMT

Sposób przeprowadzenia modyfikacji oraz właściwości i charakterystykę uzyskanych MMT podano w pracy [19].

Zgodnie z przeprowadzonymi badaniami [19] MMT dodawano do roztworu poreakcyjnego po zakończeniu etapu syntezy w postaci zawiesiny w rozpuszczalniku, po uprzednim działaniu ultradźwięków. Dla niektórych prób w początkowym etapie badań etap ultradźwiękowego rozpraszania aglomeratów MMT nie był jeszcze stosowany.

Układem modelowym, stanowiącym układ odniesienia, do którego porównywano właściwości włókien były włókna z nanokompozytu PIA zawierające Nanometr PGW.

## 5.1. Włókna z nanokompozytu PIA z udziałem MMT – Nanomer PGW

Wiadomo [87], iż właściwości końcowe włókien formowanych metodą z roztworu na mokro uzależnione są od struktury ukształtowanej podczas zestalania oraz jej przebudowy w etapie rozciągu plastyfikacyjnego. Przebudowa ta związana jest z podatnością tworzywa na procesy deformacyjne, zachodzące w wyniku działania podłużnego gradientu prędkości i warunkujące nie tylko orientację, ale także zagęszczanie elementów strukturalnych.

Parametrami decydującymi o przebiegu procesu zestalania według mechanizmu dyfuzyjnego bądź kropłowego jest skład kąpieli koagulacyjnej oraz jej temperatura [87]. Zakładając uzyskanie struktury drobnoporowatej (typowej dla mechanizmu dyfuzyjnego), sprzyjającej uzyskaniu podwyższonych właściwości wytrzymałościowych włókien, proces zestalania prowadzono w łagodnych warunkach: w kąpieli o podwyższonej do 55% zawartości rozpuszczalnika, w niskiej temperaturze na poziomie 15-18°C [105]. Warunki te wytypowane zostały w oparciu o badania przeprowadzone dla włókien z modyfikowanego tworzywa PIA niezawierającego MMT. W badaniach dotyczących otrzymywania włókien z nanokompozytu PIA parametrem

zmiennym była wielkość wyciągu filierowego i związana z tym wartość deformacji w etapie rozciągu plastyfikacyjnego. Wyciąg filierowy zmieniano w szerokim przedziale od ujemnych do dodatnich wartości w zakresie od  $-20\%$  do  $+50\%$ .

Celem tych kompleksowych badań było zarówno określenie wpływu wyciągu filierowego i związanej z tym deformacji w etapie rozciągu na strukturę porowatą, nadmolekularną, właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe włókien z nanokompozytu PIA, jak i ustalenie w jakim stopniu właściwości te uzależnione są od wprowadzonego nanododatku oraz charakteru jego rozproszenia w tworzywie włóknotwórczym.

Uzyskane włókna (próbki M141/1-M141/5), formowane przy różnych wartościach wyciągu filierowego, posłużyły do określenia wpływu warunków formowania na strukturę i właściwości włókien z nanokompozytu PIA.

Analizę wpływu MMT wprowadzonego w ilości  $3\%$  (w przeliczeniu na polimer) do tworzywa włókien PIA przeprowadzono porównując:

- strukturę i właściwości włókien z modyfikowanego diaminodifenlometanem tworzywa PIA (W1), formowanych w optymalnych warunkach z właściwościami włókien z nanokompozytu PIA, wytworzonych w analogicznych warunkach (M140),
- strukturę i właściwości obu rodzajów włókien formowanych w warunkach optymalnych dla danego typu tworzywa ( $W_1$  – włókna z modyfikowanego tworzywa PIA, M141/1 i M141/2 – włókna z nanokompozytu PIA).

W przypadku włókien z nanokompozytu PIA uwzględniono optymalne warunki, w których alternatywnie uzyskane są włókna albo o wyższej wytrzymałości, albo o lepszych właściwościach sorpcyjnych. Warunki te wyznaczono w oparciu o wyniki badań wpływu wyciągu filierowego i związanej z tym wielkości deformacji w etapie rozciągu na strukturę i właściwości włókien. Struktura i właściwości tych włókien podane są w tabeli 5.1.

Z badań wpływu wyciągu filierowego na strukturę i właściwości włókien z nanokompozytu PIA wynika, iż najwyższe wartości sorpcji wilgoci przy  $100\%$  RH oraz retencji uzyskuje się dla włókien formowanych przy ujemnej wartości wyciągu filierowego  $-5\%$  oraz krańcowo dodatniej wartości wyciągu filierowego  $+50\%$  (tabela 5.1). Sorpcja wilgoci w  $65\%$  RH, związana z budową chemiczną tworzywa, zmienia się w niewielkich granicach  $5,3\%$ - $5,6\%$ . Generalnie, charakter zmian właściwości sorpcyjnych w funkcji obu parametrów procesowych jest podobny do zmian całkowitej objętości porów z tym, że w zakresie dodatnich wartości wyciągu filierowego wzrost całkowitej objętości porów jest znacznie mniejszy w porównaniu do wzrostu właściwości sorpcyjnych. Przy malejącej tendencji zmian powierzchni wewnętrznej porów, szczególnie wyraźnie zaznaczającej się w zakresie dodatnich wartości wyciągu filierowego, istotny jest fakt, iż właściwości sorpcyjne włókien uzależnione są nie tylko od całkowitej objętości porów i powierzchni wewnętrznej, ale także w znacznym stopniu od charakteru wytworzonej struktury porowatej.

Tabela 5.1. Parametry strukturalne i właściwości włókien z nanokompozytu PIA oraz z modyfikowanego tworzywa PIA

Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg [%]	Całkowita objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Całkowita powierzchnia wewnętrzna porów [m <sup>2</sup> /g]	Sorpcja wilgoci w 65% RH [%]	Sorpcja wilgoci w 100% RH [%]	Retencja wody [%]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
M141/5	-20	114,6	0,633	78,92	5,2	10,4	70,0	11,55	12,8
M141/4	-5	108,6	0,753	80,68	5,6	12,0	72,9	10,67	7,2
M141/3	+10	110,1	0,478	76,94	5,6	11,3	65,4	11,89	8,5
M141/2	+25	123,6	0,421	53,91	5,3	11,1	70,0	12,44	7,9
M141/1	+50	96,1	0,586	59,75	5,6	12,2	72,0	11,36	8,2
M140	-20	127,0	0,440	55,53	6,2	13,3	76,2	10,77	15,53
W <sub>1</sub>	-20	128,3	0,290	32,26	4,5	11,0	58,5	15,00	15,9

Od udziałów procentowych zbiorów kapilar o rozmiarach zdolnych do pochłaniania wilgoci na zasadzie zjawiska kondensacji kapilarnej uzależnione są bowiem wartości sorpcji wilgoci w 100% RH. Z udziałami w wytworzonej strukturze porów dużych oraz porów z końcowego zakresu porów średnich, związana jest wartość retencji wody.

Przy zachowaniu zbliżonego charakteru rozkładu porów w funkcji ich promienia obu typów włókien [98, 105], wysokie wartości retencji włókien z nanokompozytu PIA związane są z obecnością w wytworzonej strukturze znacznie wyższych łącznych udziałów porów średnich i dużych, odpowiednio 67,08% dla próbki M141/1 i 59,09% dla próbki M141/2.

Dokładna analiza struktury porowatej zawarta jest w pracy [105].

Zmiany wytrzymałości właściwej włókien z nanokompozytu PIA w funkcji obu parametrów procesowych wykazują przebieg ekstremalny przyjmując wyższe o około 1 cN/tex wartości dla włókien formowanych przy dodatnich wartościach wyciągu filierowego. Natomiast dla włókien z modyfikowanego tworzywa PIA, nie zawierających MMT uzyskanie wyższych wartości wytrzymałości właściwej związane było ze stosowaniem ujemnych wartości wyciągu filierowego [98].

Z porównania struktury i właściwości sorpcyjnych obu typów włókien PIA ( $W_1$ , M140) formowanych w optymalnych warunkach dla tworzywa niezawierającego MMT ( $W_1$ ) wynika, iż z jego obecnością wiąże się wzrost właściwości sorpcyjnych, a w szczególności retencji wody. Jednocześnie włókna z nanokompozytu PIA (M140) formowane przy ujemnym wyciągu filierowym wykazują niższą o 5 cN/tex wartość wytrzymałości właściwej. Jest to związane z faktem, iż w przypadku włókien z nanokompozytu PIA korzystne ze względu na możliwość deformacji jeszcze płynnej strugi okazało się stosowanie dodatnich wartości wyciągu filierowego. Rozproszone w tworzywie włóknotwórczym warstwy, bądź pakiety MMT ulegają bowiem w takich warunkach łatwiejszemu porządkowaniu w kierunku osi zestalającej się strugi. Większa jest też możliwość wytworzenia wiązań drugorzędowych pomiędzy grupami amidowymi tworzywa a atomem tlenu MMT. Przy dodatnich wartościach wyciągu filierowego (+25% lub +50%) możliwe jest uzyskanie alternatywnie wyższych właściwości wytrzymałościowych bądź wyższych właściwości sorpcyjnych (M141/2, M141/10). Wyższe właściwości sorpcyjne włókien z nanokompozytu PIA, w porównaniu do włókien niezawierających MMT, związane są głównie z wyższą całkowitą objętością por oraz (prawie dwukrotnie) podwyższoną powierzchnią wewnętrzną por.

Towarzyszące temu obniżenie właściwości wytrzymałościowych włókien z nanokompozytu PIA związane może być nie tylko z obecnością niewłóknotwórczego nanododatku, ale także z rodzajem jego rozproszenia w matrycy polimerowej. Wyjaśnienie tego umożliwiła przeprowadzona analiza właściwości wytrzymałościowych włókien z nanokompozytu PIA w aspekcie ich struktury porowatej i budowy nadmolekularnej, będąca przedmiotem pracy [106].

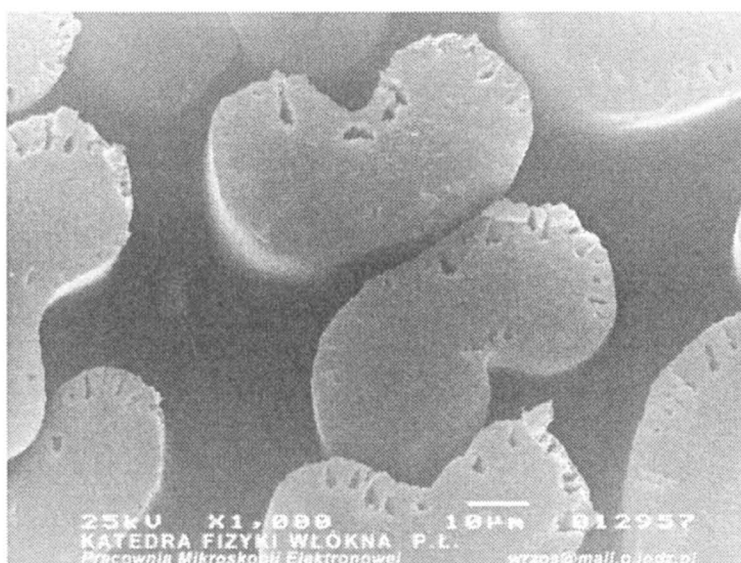
Dla włókien z nanokompozytu PIA posiadających najwyższą wytrzymałość na poziomie 11,3-12,5 cN/tex (formowanych przy dodatnich wartościach wyciągu filierowego +25% oraz +50%) (tabela 5.1) stwierdzono, iż ich współczynnik refrakcji

dla światła spolaryzowanego w płaszczyźnie równoległej do osi włókna również osiąga jedne z najwyższych wartości (tabela 5.2). Fakty te potwierdzają korzystny wpływ deformacji płynnej strugi polimeru na porządkowanie warstw MMT w tworzywie. Współczynnik refrakcji dla światła spolaryzowanego w płaszczyźnie prostopadłej do osi włókna zmienia się bardzo nieznacznie wraz ze wzrostem wyciągu filierowego. Jak to wynika z tabeli 5.2, zarówno włókna wytworzone z modyfikowanego tworzywa PIA (próbka W<sub>1</sub>), jak i z nanokompozytu PIA wykazują charakter dodatni optycznie. Charakteryzują się one wysokimi wartościami zarówno wzdłużnego, jak i poprzecznego współczynnika załamania światła. Te wysokie wartości związane są z budową chemiczną tworzywa włókna, a zwłaszcza z występowaniem w makrocząsteczce PIA pierścieni aromatycznych. Obecność MMT w tworzywie włóknotwórczym powoduje nieznaczny wzrost wartości współczynnika  $n_{||}$  oraz nieco wyraźniejszy wzrost poprzecznego współczynnika załamania światła  $n_{\perp}$ . W rezultacie następuje zmniejszenie się dwójłomności włókna. Wzrost współczynnika  $n_{\perp}$  jest najprawdopodobniej związany z równoległą orientacją pakietów bądź warstw MMT względem osi włókna, powodującą zmniejszenie prędkości rozchodzenia się fali świetlnej, spolaryzowanej w płaszczyźnie prostopadłej do tej osi. W przypadku fali świetlnej spolaryzowanej równoległe do osi włókna, obecność warstw MMT równoległych do osi włókna również powoduje spadek prędkości (współczynnik  $n_{||}$  rośnie), jest on jednak mniejszy, ponieważ w tym przypadku decydujący wpływ na prędkość fali mają zorientowane wzdłuż osi włókna łańcuchy makrocząsteczek polimeru.

Tabela 5.2. Wartości współczynników refrakcji oraz współczynnika dwójłomności optycznej włókien z nanokompozytu PIA oraz modyfikowanego tworzywa PIA

Symbol próbki	Kierunkowe współczynniki refrakcji włókien		Współczynnik dwójłomności optycznej włókien
	$n_{  } \pm \delta n_{  }$	$n_{\perp} \pm \delta n_{\perp}$	$n_{  } - n_{\perp}$
M 140	1,730 ± 0,002	1,649 ± 0,002	0,081
M 141/1	1,739 ± 0,002	1,653 ± 0,002	0,086
M 141/2	1,736 ± 0,002	1,649 ± 0,002	0,087
M 141/3	1,739 ± 0,002	1,650 ± 0,002	0,089
M141/4	1,737 ± 0,002	1,650 ± 0,002	0,087
M 141/5	1,735 ± 0,002	1,651 ± 0,002	0,084
W <sub>1</sub>	1,732 ± 0,002	1,638 ± 0,002	0,094

Włókna formowane przy dodatnich wartościach wyciągu filierowego odznaczają się całkowitą objętością porów przekraczającą 0,42 cm<sup>3</sup>/g i dużą powierzchnią wewnętrzną porów, co upoważnia do zakwalifikowania ich do grupy włókien o podwyższonej porowatości. Obserwacje włókien wykonane metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, wskazują na występowanie w nich porowatej struktury w skali wielkości > 0,1 μm, zarówno w przypadku włókien z modyfikowanego tworzywa PIA, jak i z nanokompozytu PIA (rys. 5.2 i 5.3).



Rys. 5.2. Zdjęcie z skaningowego mikroskopu elektronowego nanokompozytowych włókien PIA

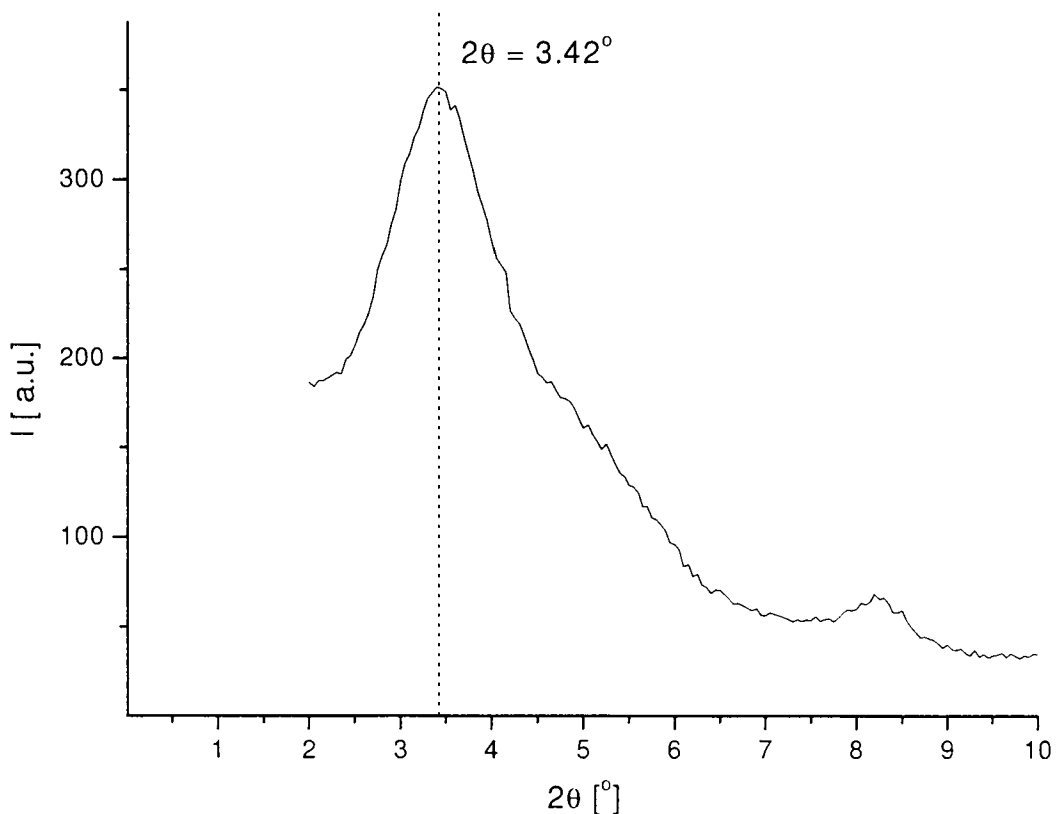


Rys. 5.3. Zdjęcie z skaningowego mikroskopu elektronowego fragmentu nanokompozytowego włókna PIA

Bezpośrednią konsekwencją tej rozbudowanej struktury porowatej, jak też wysokich wartości całkowitej powierzchni wewnętrznej porów i całkowitej objętości porów badanych włókien są dobre, jak dla tworzywa hydrofobowego właściwości sorpcyjne (sorpcja wilgoci przy 100% RH powyżej 11%), a w szczególności wysoka wartość retencji wody powyżej 70%. Zachowana jest także ogólna prawidłowość [87], zgodnie z którą włókna o wyższej wytrzymałości charakteryzują się niższą ogólną porowatością. Generalnie jednak, poziom właściwości wytrzymałościowych włókien z nanokompozytu PIA, osiągnęty dla zastosowanego w badaniach zakresu parametrów procesowych, jest o 3-5 cN/tex niższy w porównaniu z wytrzymałością włókien niezawierających nanododatku.

Wyjaśnienie przyczyn pogorszenia się właściwości wytrzymałościowych włókien umożliwiła analiza wyników badań wykonanych metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej WAXS.

Dyfraktogram WAXS dla MMT używanego w tej pracy, przedstawiony jest na rysunku 5.4. Silny refleks występujący przy kącie  $2\theta = 3.42^\circ$  jest związany z periodycznością warstwowej struktury MMT. Z prawa Bragga wynika, że odległość bazowa tej struktury (okres) wynosi  $d = 25,8 \text{ \AA}$ . Na wielkość tę składa się grubość warstwy glinokrzemianu wynosząca około  $1 \text{ nm}$  [7, 19] oraz wysokość występującej między warstwami galerii, wypełnionej modyfikatorem hydrofobizującym. Zgodnie z danymi producenta (firma Nanocor, USA), przed wymianą jonów sodu wielki okres MMT-Na wynosił około  $12,3 \text{ \AA}$ . Oznacza to, że dzięki modyfikacji odległość między warstwami minerału wzrosła od około  $2,3 \text{ \AA}$  aż do  $15,8 \text{ \AA}$ , dzięki czemu został bardzo istotnie ułatwiony dostęp polimeru do galerii.



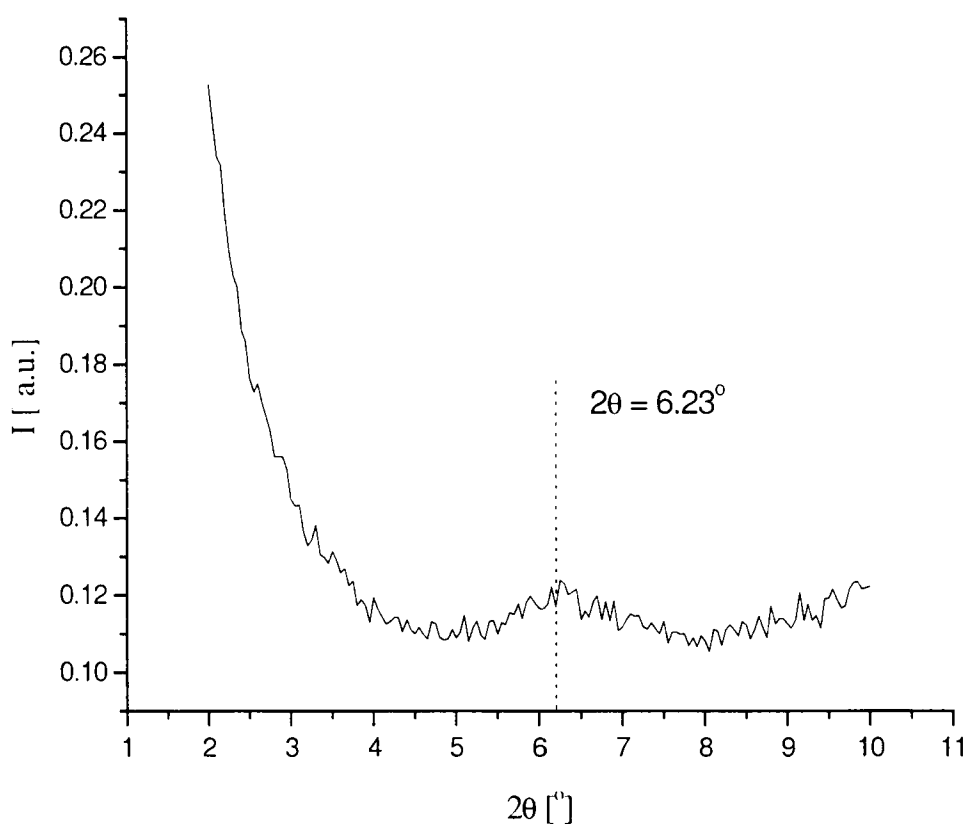
Rys. 5.4. Krzywa dyfrakcyjna dla MMT

Wprowadzenie MMT do matrycy polimerowej PIA spowodowało znaczne zmniejszenie się wysokości refleksu, a także jego położenia. Dla wszystkich badanych włókien nanokompozytowych, niezależnie od wartości wyciągu filierowego, jak też od pozostałych parametrów wytwarzania, refleks ten występuje przy takim samym kącie  $2\theta = 6.23$ , ma identyczny kształt i wysokość. Przykładowe dyfraktogramy przedstawione są na rysunkach 5.5 oraz 5.6.

Radykalny spadek wysokości refleksu wskazuje na to, że wskutek zmieszania z roztworem polimeru, część uporządkowanych układów warstwowych uległa eksfoliacji, czyli rozproszeniu poszczególnych warstw w objętości matrycy. Innym efektem, który również mógł przyczynić się do obserwowanego spadku natężenia jest znaczne zaburzenie równoległości warstw glinokrzemianowych i związany



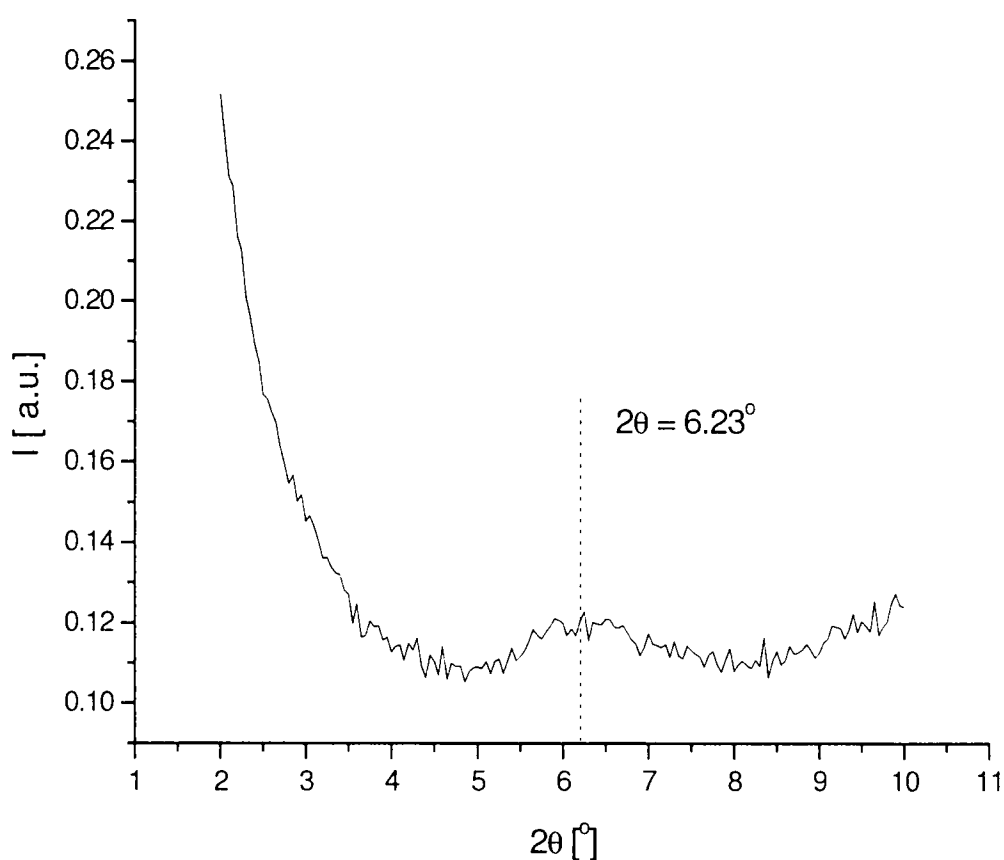
z tym zanik periodyczności spowodowany intensywną penetracją polimeru pomiędzy te warstwy (interkalacja). Niemniej, pomimo zmniejszenia wysokości, refleks nie zanikł całkowicie, co dowodzi, że oprócz rozproszonych warstw glinokrzemianowych nanokompozyty nadal zawierają uporządkowane układy warstwowe. Przesunięcie się refleksu w stronę wyższych kątów oznacza jednak, że odległość bazowa tych układów zmniejszyła się do około 14,2 Å, czyli że jest tylko nieznacznie większa od tej, jaka występuje w niezmodyfikowanym MMT –Na. Jest to oczywiście spowodowane zmianą wysokości galerii między warstwami glinokrzemianowymi, która zmalała z 15,8 Å do 14,2 Å. Nastąpiło zatem swego rodzaju „zapadnięcie się” struktur warstwowych, co oznacza usunięcie modyfikatora organicznego pomiędzy warstw. Podobne zjawisko było już relacjonowane w literaturze [107-109], a jego przyczyną okazała się dekompozycja modyfikatora MMT w wyniku doprowadzonej energii cieplnej. Stwierdzono, że modyfikatory organiczne, oparte na kationach amoniowych zawierających długie, alifatyczne łańcuchy węglowodorowe, charakteryzują się stosunkowo niewielką stabilnością termiczną.



Rys. 5.5. Krzywa dyfrakcyjna dla włókien o symbolu M 141/1

Jednakże temperatury, jakie występowały w procesie wytwarzania włókien z nanokompozytu PIA były stosunkowo niskie. Zarówno podczas dodawania zawiesiny MMT w rozpuszczalniku do roztworu poreakcyjnego, jak i w etapie formowania włókien nie przekraczały one 100°C, były zatem znacznie niższe od tych, w jakich zaobserwowano destrukcję termiczną modyfikatora we wspomnianych wyżej pracach [107-109]. Zatem efekt ten ma w badanych włóknach znacznie

mniejsze znaczenie, choć nie można go całkowicie wykluczyć. Bardziej prawdopodobną przyczyną zapadania się struktur warstwowych w MMT, wprowadzonym do roztworu poreakcyjnego PIA, wydaje się być oddziaływanie pomiędzy silnie polarnymi cząsteczkami rozpuszczalnika użytego do sporządzenia zawiesiny MMT a jonami modyfikatora. W wyniku tego oddziaływania może dochodzić do solwatacji jonów, a w konsekwencji do rozerwania wiązań pomiędzy modyfikatorem a warstwami glinokrzemianu i w efekcie finalnym do jego migracji poza galerie międzywarstwowe. Nie wyklucza to jednak ograniczonej penetracji do tych obszarów, zarówno makrocząsteczek PIA, jak również, co wydaje się bardziej prawdopodobne, cząsteczek rozpuszczalnika. Na taką możliwość wskazuje końcowa wysokość galerii – 4,2 Å, a więc nieznacznie większa niż przed modyfikacją hydrofobową.



Rys. 5.6. Krzywa dyfrakcyjna dla włókien o symbolu M 141/5

Podczas zapadania się galerii może dochodzić do łączenia się pakietów MMT i powstawania klasterów. Ich obecność wywiera istotny wpływ na strukturę i właściwości włókien uzyskanych z takiego nanokompozytu. Powstanie znacznej ilości takich klasterów jest prawdopodobnie główną przyczyną obniżenia się parametrów wytrzymałościowych włókien z nanokompozytu PIA. Przede wszystkim ich powstawanie uniemożliwia eksfoliację i jednorodne rozproszenie warstw glinokrzemianowych w objętości tworzywa włóknotwórczego. Klasterzy te, w odróżnieniu od rozdzielonych warstw, są słabo powiązane z tworzywem włóknotwórczym. Jest tak między innymi dlatego, że stosunek powierzchni zewnętrznej do objętości jest

dla nich znacznie mniejszy niż ma to miejsce dla rozdzielonych warstw. Klastera są również gorzej powiązane z matrycą polimerową niż interkalowane układy warstwowe, w których łańcuchy makrocząsteczek polimeru penetrują wnętrza galerii międzywarstwowych. Stanowią one zatem najbardziej niekorzystny z punktu widzenia właściwości mechanicznych rodzaj nanododatku. Z drugiej strony, ze względu na słabe powiązanie z tworzywem włóknotwórczym, przyczyniają się one do znacznego wzrostu porowatości włókien, jak też do powstawania porów o stosunkowo dużych rozmiarach.

W zgodności z tym pozostaje stwierdzony dla włókien z nanokompozytu PIA wzrost całkowitej objętości porów, a w szczególności porów z zakresu średnich i dużych, w porównaniu z włóknami nie zawierającymi nanododatku [98]. Pozostałe parametry procesu zestalania (skład i temperatura kąpieli koagulacyjnej) dla obu typów włókien były takie same i z założenia sprzyjały przebiegowi procesu zestalania według mechanizmu dyfuzyjnego i kształtowaniu struktury drobnoporowatej.

Można zatem przypuszczać, że właściwości wytrzymałościowe włókien z nanokompozytu PIA są w głównej mierze zdeterminowane podatnością tworzywa na procesy deformacyjne, która to podatność uległa obniżeniu wskutek obecności niewłóknotwórczego nanododatku. Potwierdzeniem tej hipotezy jest znaczny spadek wytrzymałości włókien z nanokompozytu PIA, zawierających podwyższony do 5% udział MMT (Nanometr PGW). Wytrzymałość włókien formowanych w analogicznych warunkach co próbka M141/5 wynosi 5,52cN/tex. Jednocześnie znacznemu podwyższeniu uległa wartość retencji wody do około 106,6% przy zachowaniu wartości sorpcji wilgoci w 100% RH na zbliżonym poziomie około 10%.

Włókna z nanokompozytu PIA zawierające MMT – Nanometr PGW formowane przy zmiennym wyciągu filierowym (oraz w celach porównawczych włókna z modyfikowanego tworzywa PIA formowane w optymalnych warunkach) stanowiły obiekt badań ich właściwości termicznych i zapalności, analizowanych w powiązaniu z porowatością oraz obecnością w tworzywie MMT, który stanowi barierę hamującą dostęp tlenu oraz ograniczającą utlenianie gazowych produktów rozkładu [110].

Wprowadzenie MMT do tworzywa włóknotwórczego umożliwiło bowiem skompensowanie ujemnego wpływu podwyższonej porowatości na zapalność włókien z nanokompozytu PIA. Przeprowadzone badania doprowadziły do stwierdzenia, iż efektem dominującym nad zwiększoną zawartością powietrza w systemie porów we włóknach z nanokompozytu PIA jest barierowe działanie rozproszonego w tworzywie MMT. Skutkuje to znacząco obniżoną zapalnością tkanin wykonanych z włókien z nanokompozytu PIA, spełniających warunek ograniczonej powierzchni wewnętrznej porów do poziomu 54 m<sup>2</sup>/g. Z wyższymi wartościami całkowitej powierzchni wewnętrznej porów i całkowitej objętości porów na poziomie 0,6 cm<sup>3</sup>/g związane jest natomiast niewielkie obniżenie stabilności termicznej, określone wskaźnikiem T<sub>50</sub>, w porównaniu do włókien niezawierających MMT. Jednocześnie stabilność termiczna określona wskaźnikami T<sub>5</sub> i T<sub>50</sub> w niewielkim stopniu uzależniona jest od warunków procesu formowania włókien z nanokompozytu PIA, tym niemniej wyższe wartości wskaźników wykazują włókna formowane przy ujemnych wartoś-

ciach wyciągu filierowego. O ile stabilność termiczna  $T_5$  włókien z nanokompozytu PIA jest porównywalna z  $T_5$  włókien niezawierających MMT, to wbrew oczekiwaniom wprowadzenie do tworzywa włókien nanododatku nie spowodowało wzrostu ich stabilności termicznej  $T_{50}$ . Może to być spowodowane wyższą porowatością, a w szczególności prawie dwukrotnie wyższą całkowitą powierzchnią wewnętrzną porów włókien z nanokompozytu PIA (tabela 5.1).

Z wartością obu tych wskaźników strukturalnych, uzależnionych od parametrów procesu formowania, związana jest w sposób znaczący zapalność tkaniny wykonanej z tych włókien. Obecny w tworzywie włókien MMT sprzyja procesom zwęglania, a wytworzona zwęglina stanowi barierę hamującą rozprzestrzenianie się płomienia. Efekt ten w przypadku tkaniny wykonanej z włókien z nanokompozytu PIA o wysokiej powierzchni wewnętrznej porów zostaje jednak w znaczącym stopniu zniwelowany w wyniku obecności powietrza zawartego w systemie porów. Należy więc sądzić, iż oprócz obecnego w tworzywie włókien MMT na zapalność tkaniny istotny wpływ wywierają także parametry strukturalne włókien, całkowita objętość porów, a w szczególności ich powierzchnia wewnętrzna. Temperatura zeszklenia ( $T_g$ ) włókien z nanokompozytu PIA wyznaczona z krzywej DTA wynosi 280-290°C, natomiast wyznaczona metodą DSC jest niższa o około 25°C. Biorąc pod uwagę, iż  $T_g$  włókien niezawierających MMT wyznaczone z krzywych DSC i DTA zawiera się w granicach 280-286°C [103], należy sądzić, iż dodatek 3% MMT nie wywiera istotnego wpływu na temperaturę tej przemiany fazowej. Temperatury charakterystycznych przemian fazowych oraz ich pełna analiza zawarte są w pracy [110].

## Podsumowanie

Dobór warunków procesu formowania umożliwił uzyskanie wielofunkcyjnych włókien z nanokompozytu PIA, zawierających Nanomer PGW, alternatywnie o wyższej całkowitej objętości porów dochodzącej do 0,6 cm<sup>3</sup>/g i powierzchni wewnętrznej porów do 60 m<sup>2</sup>/g przy wytrzymałości 11,36 cN/tex, bądź o niższej porowatości odpowiednio 0,4 cm<sup>3</sup>/g i 54 m<sup>2</sup>/g przy wyższej o około 1 cN/tex wytrzymałości właściwej.

Włókna te w sposób unikatowy łączą podwyższoną porowatość i związane z tym dobre właściwości sorpcyjne z wysoką odpornością termiczną i barierowością na działanie strumienia cieplnego i płomienia, przy wytrzymałości właściwej odpowiedniej do przerobu włókienniczego. Warunkuje to wysoki komfort użytkowania odzieży ochronnej wykonanej z takich włókien.

Przeprowadzona analiza porównawcza struktury porowatej, właściwości sorpcyjnych i wytrzymałościowych włókien z nanokompozytu z włóknami bez nanododatku upoważnia do poniższych stwierdzeń.

- Z wprowadzeniem do tworzywa włóknotwórczego rozproszonego w nim MMT, związany jest korzystny wzrost porowatości i powierzchni wewnętrznej włókien, co skutkuje ich podwyższonymi właściwościami sorpcyjnymi. Może to być związane nie tylko z defektami struktury, spowodowanymi ewentualną aglomeryzacją MMT oraz brakiem całkowicie równoległego ułożenia jego

pakietów bądź warstw w kierunku osi włókna, ale także z obniżoną podatnością tworzywa na procesy deformacyjne.

- Włókna z nanokompozytu PIA wykazują podobny charakter zmian właściwości sorpcyjnych oraz odmienny właściwości wytrzymałościowych w funkcji badanych parametrów procesowych w porównaniu do włókien z modyfikowanego tworzywa PIA niezawierających nanododatku.  
Odmienny charakter zmian właściwości wytrzymałościowych w funkcji wyciągu filierowego i wielkości deformacji w etapie rozciągu związany był z korzystnym efektem stosowania deformacji jeszcze płynnej strugi, podczas wytwarzania włókien z nanokompozytu PIA. Wiązało się to z uzyskiwaniem wyższych właściwości wytrzymałościowych włókien przy stosowaniu dodatnich wartości wyciągu filierowego.
- O właściwościach wytrzymałościowych włókien z nanokompozytu PIA decyduje zarówno podatność tworzywa na deformację w etapie rozciągu, jak i wytworzenie wiązań drugorzędowych pomiędzy makrocząsteczkami PIA a warstwami MMT. Wytworzenie tych wiązań tylko w nieznacznym stopniu skompensowało niekorzystny wpływ obecności w tworzywie niewłóknotwórczego nanododatku. Skutkuje to uzyskiwaniem niższych właściwości wytrzymałościowych w porównaniu do włókien z modyfikowanego tworzywa PIA. Taki wpływ nanododatku na własności wytrzymałościowe włókien spowodowany jest także tym, że w części warstwowych układów MMT dochodzi do usuwania modyfikatora hydrofobowego z galerii oddzielających warstwy glinokrzemianowe, czego skutkiem jest ich zapadanie się, a w konsekwencji powstawanie klasterów słabo związanych z tworzywem włókna.
- Właściwości termiczne włókien z nanokompozytu PIA, w mniejszym stopniu niż ich właściwości sorpcyjne, uzależnione są od wielkości wyciągu filierowego i deformacji w etapie rozciągu. Z obecnością w tworzywie włókien PIA montmorylonitu – Nanometr PGW, związane jest znaczące obniżenie zapalności tkanin wykonanych z takich włókien. Spowodowane jest to jego działaniem barierowym, kompensującym zwiększoną zawartością powietrza w systemie porów, wynikającą z wyższej całkowitej objętością porów i powierzchni wewnętrznej porów w porównaniu do włókien z modyfikowanego tworzywa PIA.

## **5.2. Włókna z nanokompozytu PIA zawierające MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym**

Na właściwości włókien z nanokompozytu PIA, oprócz parametrów procesowych poszczególnych etapów ich wytwarzania, obecności nanododatku w tworzywie, istotny wpływ może wywierać także rodzaj modyfikatora MMT, stosowanego do zmiany jego właściwości hydrofilowych na organofilowe, kompatybilne z polimerem oraz stosowanym rozpuszczalnikiem. Możliwe jest bowiem oddziaływanie grup funkcyjnych związków alkiloamoniowych stosowanych do modyfikacji MMT z tworzywem polimerowym. Właściwości nanokompozytu zależą

także w znacznym stopniu od długości alifatycznych łańcuchów aminokwasów lub soli amoniowych, stosowanych do modyfikacji MMT. Większa długość tych łańcuchów sprzyja procesowi interkalacji MMT, w wyniku którego zachodzi zwiększenie odległości międzywarstwowych.

Zastosowanie jako modyfikatora MMT kwasu aminododekanowego ułatwia możliwość wytworzenia wiązań drugorzędowych pomiędzy grupami kwasowymi modyfikatora a ugrupowaniami amidowymi makrocząsteczek tworzywa włókien i zwiększenia w związku z tym efektywności oddziaływań pomiędzy matrycą polimerową a wprowadzonym nanododatkiem. O właściwościach wytrzymałościowych włókien z takiego nanokompozytu decydować będzie także rodzaj rozproszenia MMT w matrycy polimerowej oraz orientacja pakietów bądź poszczególnych jego warstw w kierunku osi włókna.

Wobec braku możliwości w etapie syntezy interkalacji makrocząsteczek PIA w przestrzeniach międzywarstwowych MMT i występującym w przypadku stosowania Nanomeru PGW zjawisku „zapadania się galerii”, rodzaj rozproszenia MMT może odgrywać decydujący wpływ na właściwości wytrzymałościowe włókien zawierających MMT.

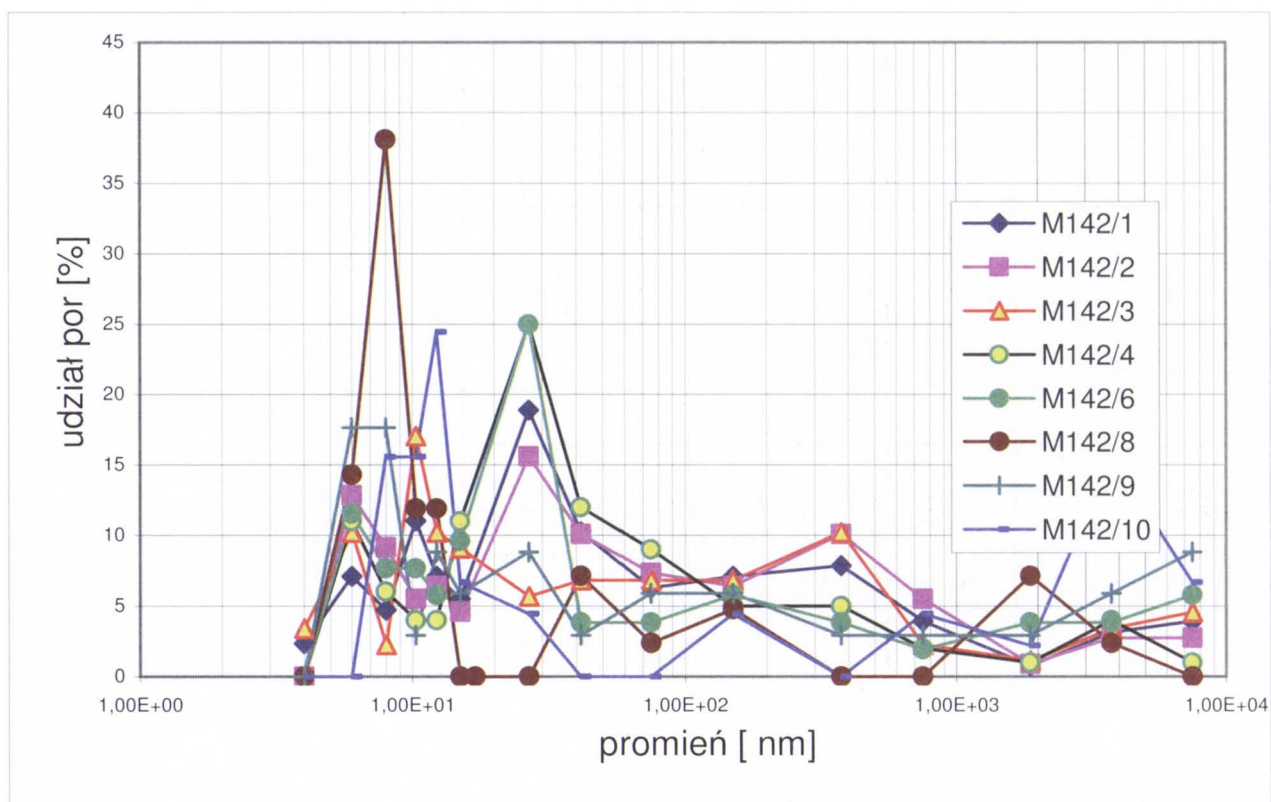
Celem realizowanych w pracach [19, 111] badań z udziałem MMT modyfikowanego kwasem amonododekanowym było określenie wpływu zarówno warunków formowania, jak i obecności w tworzywie MMT oraz rodzaju jego modyfikatora na strukturę porowatą, właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe włókien z nanokompozytu PIA. Stosowano szeroki zakres zmian wyciągu filierowego od ujemnych do dodatnich wartości (-40%; +53%) oraz związanej z tym wielkości deformacji w etapie rozciągu (od 148 do 90,1%). Charakter zmian struktury porowatej, właściwości sorpcyjnych oraz wytrzymałościowych w funkcji powyższych parametrów procesowych oraz rząd wielkości uzyskanych wskaźników porównywano z analogicznymi otrzymywanymi dla włókien z nanokompozytu PIA zawierających Nanomer PGW.

Z analizy właściwości sorpcyjnych wynika, iż zarówno sorpcja wilgoci w 100% RH jak i retencja (tabela 5.3) wykazuje tendencję wzrastającą wraz ze wzrostem wyciągu filierowego. W zakresie dodatnich wartości wyciągu filierowego uzyskuje się do 2% wyższe wartości sorpcji wilgoci w 100% RH i aż około 20% wyższe wartości retencji wody w porównaniu do wartości uzyskiwanych dla włókien formowanych przy ujemnych wartościach wyciągu filierowego. Sorpcja wilgoci w 65% RH zmienia się w funkcji badanych parametrów procesowych w niewielkich granicach około 1%. Jej wyższa o około 1,5% wartość w porównaniu do włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT Nanometr PGW, związana jest z chemiczną budową tworzywa, a także z faktem, iż do modyfikacji MMT stosowany był kwas aminododekanowy. Z obecnością w tworzywie włóknotwórczym grup kwasowych oraz znacznie wyższymi udziałami porów małych (zdolnych do pochłaniania wilgoci na zasadzie zjawiska kondensacji kapilarnej) związane są także wyższe o około 1-1,5% wartości sorpcji wilgoci w 100% RH włókien zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym.



Tabela 5.3. Właściwości włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym

Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg [%]	Całkowita objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Całkowita powierzchnia wewnętrzna porów [m <sup>2</sup> /g]	Sorpcja wilgoci w 65% RH [%]	Sorpcja wilgoci w 100% RH [%]	Retencja wody [%]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
M 142/10	-39,3	148,2	0,195	26,704	7,77	12,81	20,11	15,11	15,92
M 142/9	-30,9	122,9	0,147	23,895	7,74	12,41	27,03	14,28	16,38
M 142/8	-19,64	123,1	0,210	35,438	6,98	12,47	22,78	13,62	13,75
M142/7	-10,9	115,6	-	-	7,47	12,52	36,31	12,82	12,41
M 142/6	0	116,1	0,192	26,883	7,66	13,70	33,09	12,36	11,18
M 142/5	+10,25	102,7	-	-	7,35	12,01	45,03	11,88	11,39
M 142/4	+18,2	95,4	0,416	55,418	7,30	10,40	54,53	10,41	11,23
M 142/3	+26,2	103,1	0,366	55,385	6,93	13,83	53,31	10,51	9,66
M 142/2	+34,8	102,0	0,473	65,206	6,95	13,01	57,97	10,59	8,93
M 142/1	+53,1	90,1	0,508	65,054	6,93	13,08	58,59	10,21	8,14



Rys. 5.7. Zależność udziału procentowego porów w funkcji ich promienia dla włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym

Krzywe rozkładu porów w funkcji ich promienia, przy zachowaniu dwumodalnego charakteru rozkładu, odznaczają się bowiem prawie dwukrotnie wyższym maksimum w zakresie porów małych w porównaniu do włókien zawierających MMT Nanomer PGW[105]. Natomiast niższe maksimum w zakresie porów średnich pozostaje w zgodności z mniejszymi o około 20% wartościami retencji wody włókien z udziałem MMT modyfikowanego kwasem aminododekanowym, formowanych przy dodatnich wartościach wyciągu filierowego. Dla włókien formowanych przy ujemnych wartościach wyciągu filierowego, wartość retencji wody jest nawet o połowę niższa. Za wartość retencji wody odpowiedzialne są bowiem pory o rozmiarach tak dużych, że umożliwiają wnikanie wody oraz na tyle małych, aby były zdolne do jej zatrzymania po procesie mechanicznego usuwania.

Przy porównywalnych udziałach porów dużych, włókna z nanokompozytu PIA zawierające Nanometr PGW odznaczają się nawet o połowę wyższymi udziałami porów średnich, szczególnie z końcowego zakresu tego przedziału [105]. Ponieważ zgodnie z badaniami [87] pory o takich rozmiarach decydują o wartości retencji wody zrozumiałe jest więc uzyskiwanie wyższych wartości tego wskaźnika dla włókien o takiej strukturze porowatej. Charakter zmian sorpcyjnych właściwości włókien z nanokompozytu PIA pozostaje w zgodności ze wzrostem całkowitej objętości porów (tabela 5.3) oraz powierzchni wewnętrznej porów wraz ze zwiększeniem wyciągu filierowego. Uzyskiwany rząd wielkości obu tych wskaźników strukturalnych kształtuje się na niższym poziomie rzędu 0,2-0,5 cm<sup>3</sup>/g oraz 24-65 m<sup>2</sup>/g dla włókien zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym, w porównaniu do włókien zawierających Nanometr PGW, dla których całkowita

objętość porów zawiera się w granicach 0,4-0,7 cm<sup>3</sup>/g, a powierzchnia wewnętrzna w granicach 55,3-80,6 m<sup>2</sup>/g. Jednocześnie włókna zawierające Nanomer PGW odznaczają się niższą wartością sorpcji wilgoci przy 100% RH i wyższą wartością retencji wody w porównaniu do włókien z nanokompozytu PIA z udziałem MMT modyfikowanego kwasem aminododekanowym. Potwierdza to stwierdzony wielokrotnie fakt, iż o właściwościach sorpcyjnych włókien decyduje nie tylko całkowita objętość porów i ich powierzchnia wewnętrzna, ale także charakter wytworzonej struktury porowatej.

Ze zmianą wyciągu filierowego w kierunku ujemnych wartości związany jest wzrost właściwości wytrzymałościowych włókien z nanokompozytu PIA oraz wydłużenia przy zerwaniu (tabela 5.3). Włókna formowane przy krańcowo ujemnej wartości wyciągu filierowego wykazują wytrzymałość na poziomie 15,1 cN/tex. Wartość tego wskaźnika, dla włókien otrzymanych przy krańcowo dodatniej wartości wyciągu filierowego, jest o około 5 cN/tex niższa. Natomiast w przypadku stosowania Nanomeru PGW stwierdzono, iż korzystne ze względu na uzyskiwane właściwości wytrzymałościowe włókien z nanokompozytu PIA jest prowadzenie procesu formowania przy dodatnich wartościach wyciągu filierowego, na poziomie +20%. Jednocześnie charakter zmian wytrzymałości właściwej w funkcji wyciągu filierowego i wielkości deformacji w etapie rozciągu wykazywał występowanie maksimum przy tej wartości wyciągu filierowego [105].

Można więc sądzić, iż zarówno na charakter uzyskiwanych zależności, jak i na wartość wytrzymałości właściwej pewien wpływ wywiera także rodzaj związku użytego do modyfikacji MMT. W przypadku stosowania kwasu aminododekanowego istnieje bowiem możliwość wytworzenia dodatkowych wiązań drugorzędowych z grupami amidowymi tworzywa włókien. Wzrost ilości wiązań drugorzędowych, w porównaniu do włókien z nanokompozytu PIA z udziałem Nanomeru PGW (gdzie występowały prawdopodobnie tylko wiązania pomiędzy grupami amidowymi tworzywa a atomem tlenu warstw MMT), skutkuje lepszymi właściwościami wytrzymałościowymi włókien. Odmienny charakter zależności wytrzymałości w funkcji wyciągu filierowego i rozciągu, występujący dla włókien zawierających oba stosowane MMT, można próbować wytłumaczyć w sposób przedstawiony poniżej. Wiadomo, iż właściwości wytrzymałościowe uzależnione są głównie od orientacji elementów strukturalnych (w tym także warstw MMT), ilości i gęstości wiązań drugorzędowych występujących pomiędzy makrocząsteczkami tworzywa oraz makrocząsteczkami tworzywa a rozproszonymi w nim warstwami bądź pakietami MMT. Istotny wpływ na wartość wytrzymałości mają również defekty strukturalne włókien, a oprócz całkowitej objętości porów, w szczególności obecność porów bardzo dużych. Ich wielkość oraz ilość może być bezpośrednio związana z wielkością pakietów MMT oraz ich aglomeracją. Należy sądzić, iż w przypadku włókien zawierających Nanomer PGW (jak to wykazano w punkcie 5.1), czynnikiem decydującym o charakterze zmian wytrzymałości jest orientacja warstw MMT w jeszcze płynnej strudze. Wyższe właściwości wytrzymałościowe uzyskiwane są w związku z tym dla włókien formowanych przy dodatnich wartościach wyciągu

filierowego. Natomiast dla włókien z udziałem MMT modyfikowanego kwasem aminododekanowym, czynnikiem determinującym właściwości wytrzymałościowe jest ilość powstających wiązań drugorzędowych, a charakter uzyskiwanej zależności jest taki jak dla tworzywa PIA nie zawierającego nanododatku [98]. Również rząd wielkości wytrzymałości jest zbliżony (około 15 cN/tex). Niższa wytrzymałość włókien zawierających Nanomer PGW (maksymalnie do 12 cN/tex) może być związana także z powstawaniem większych aglomeratów MMT. Fakt ten może korzystnie wpływać na uzyskiwanie wyższej porowatości dochodzącej do 0,7 cm<sup>3</sup>/g, jednak może przyczyniać się do obniżenia właściwości wytrzymałościowych włókien zawierających Nanomer PGW. Potwierdzenie takiej interpretacji stanowi fakt, iż zwiększenie udziału MMT modyfikowanego kwasem aminododekanowym (do 5% w przeliczeniu na polimer) w tworzywie włóknotwórczym nie powodowało istotnych zmian wytrzymałości włókien. Obniżenie podatności na deformację, związane z wprowadzeniem większej ilości niewłóknotwórczego nanododatku, zostało bowiem skompensowane wytworzeniem dodatkowych wiązań drugorzędowych pomiędzy makrocząsteczkami polimeru a warstwami MMT oraz użytego do jego modyfikacji kwasu aminododekanowego. Wytrzymałość włókien formowanych przy ujemnej wartości wyciągu filierowego -20% wynosi w tym przypadku 13,5 cN/tex i jest tego samego rzędu co dla włókien z 3% zawartością MMT.

## Podsumowanie

Przeprowadzona analiza potwierdziła, iż struktura i właściwości włókien z nanonkompozytu PIA uzależnione są zarówno od parametrów procesu formowania, obecności nanododatku w tworzywie włóknotwórczym, jak i rodzaju modyfikatora MMT.

- Z wprowadzeniem do tworzywa włókien MMT modyfikowanego kwasem aminododekanowym związana jest zmiana charakteru struktury porowatej. Przy niższej całkowitej objętości porów rzędu 0,36 cm<sup>3</sup>/g i powierzchni wewnętrznej porów 55m<sup>2</sup>/g skutkuje to niższą sorpcją wilgoci w 100% RH i znacząco niższą retencją wody odpowiednio na poziomie 13,5%, 53% (dla włókien formowanych przy dodatniej wartości wyciągu filierowego) w porównaniu do włókien zawierających Nanometr PGW.
- Wprowadzenie do tworzywa włóknotwórczego MMT modyfikowanego kwasem aminododekanowym powoduje wzrost wytrzymałości właściwej o około 3 cN/tex w porównaniu do włókien zawierających Nanometr PGW. Jest to związane zarówno z wytworzeniem dodatkowych wiązań drugorzędowych pomiędzy makrocząsteczkami tworzywa a stosowanym modyfikatorem, jak i daleko posuniętą eksfoliacją warstw MMT.

### **5.2.1. Wpływ rozkładu rozciągów w dwuetapowym procesie rozciągania na strukturę i właściwości włókien z nanokompozytu poliimidoamidowego zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym**

Końcowa struktura włókien formowanych z roztworu na mokro kształtuje się w etapie rozciągu plastyfikacyjnego. Może on być realizowany jednoetapowo bądź dwuetapowo, w różnych mediach o wzrastającej temperaturze. Pierwszy etap procesu prowadzony jest z reguły w kąpeli plastyfikacyjnej o mniejszej zawartości rozpuszczalnika niż w kąpeli zestalającej, a drugi etap zachodzi w przegrzanej parze wodnej lub w gorącej wodzie. O przebiegu procesu rozciągania i końcowych wytrzymałościowych właściwościach włókien decyduje struktura wytworzona podczas zestalania, jej podatność na procesy deformacyjne oraz podstawowe parametry procesu rozciągu.

Podczas realizacji procesu technologicznego należy przyjąć kompromis pomiędzy łatwością i równomiernością przebiegu tego procesu a uzyskanym efektem, tzn. uzyskaną wartością stopnia orientacji elementów strukturalnych i wytrzymałości na zerwanie.

Na podstawie wcześniej prowadzonych prac, w których badano włókna niezawierające nanododatku [87] stwierdzono, że w przypadku giętkiej budowy makrocząsteczki tworzywa, w celu uzyskania podwyższonych właściwości wytrzymałościowych, proces powinien być realizowany wieloetapowo z odpowiednim rozkładem rozciągów w poszczególnych etapach i stosowaniem deformacji zbliżonej do maksymalnej w ostatnim etapie (tzw. „dociągania” włókien). O wytrzymałościowych właściwościach włókien decyduje bowiem nie tylko wielkość rozciągu całkowitego, ale także odpowiedni rozkład rozciągów w poszczególnych etapach procesu. Wartość siły rozciągającej w etapach pośrednich powinna wynosić od 0,6-0,8 jej wartości maksymalnej [87]. Aby istniała możliwość realizowania tak ukształtowanego procesu rozciągu, etap zestalania powinien być prowadzony w łagodnych warunkach, to znaczy w kąpielach o podwyższonej zawartości rozpuszczalnika i w niskiej temperaturze przy zastosowaniu ujemnych wartości wyciągu filierowego. Zestalanie zachodzi wówczas według mechanizmu dyfuzyjnego, co warunkuje uzyskanie struktury drobnoporowatej o małym stopniu zdefektowania. Warunki te były spełnione podczas zestalania włókien z nanokompozytu PIA.

W przypadku włókien z nanokompozytu PIA, czynnikiem decydującym o efektywności procesu rozciągu i o ich właściwościach wytrzymałościowych jest także rodzaj rozproszenia MMT w tworzywie włóknotwórczym. Uzyskaniu wyższych właściwości wytrzymałościowych sprzyja eksfoliacja pakietów MMT. Jak to było stwierdzone na podstawie badań WAXS, włókna z nanokompozytu PIA zawierające MMT – modyfikowany kwasem aminododekanowym, wykazywały eksfoliację pakietów MMT, z czym związane było uzyskiwanie nawet przy zawartości 5% MMT dobrych wytrzymałościowych właściwości włókien [112].



Od rodzaju stosowanego modyfikatora oraz możliwości wytwarzania wiązań drugorzędowych pomiędzy makrocząsteczkami tworzywa a grupami modyfikatora uzależnione są także właściwości wytrzymałościowe włókien z nanokompozytu PIA. Niewątpliwie na efektywność procesu rozciągu plastyfikacyjnego włókien z nanokompozytu PIA negatywny wpływ wywiera obecność w tworzywie niewłóknotwórczego nanododatku oraz fakt, iż proces prowadzony jest w temperaturach dużo niższych od temperatury zeszklenia tworzywa, wynoszącej około 285°C. Na zmniejszenie tego niekorzystnego efektu może wpłynąć zastosowanie dwuetapowego procesu rozciągania z odpowiednim rozkładem rozciągów. Podjęte w pracy [113] badania miały na celu określenie wpływu na efektywność procesu rozciągu następujących czynników:

- rozkładu rozciągów w dwuetapowym procesie rozciągania,
- zmniejszenia ruchliwości molekularnej (osiąganej poprzez zmiany temperatury i zawartości rozpuszczalnika w kąpeli plastyfikacyjnej).

Umożliwiło to ustalenie zasadności stosowania dwuetapowego procesu rozciągania z odpowiednim rozkładem rozciągów oraz wybór właściwego wariantu technologicznego.

Proces zestalania prowadzono w łagodnych warunkach (w kąpeli koagulacyjnej o podwyższonej do 55% zawartości rozpuszczalnika, w niskiej temperaturze 15°C) przy wytypowanej na podstawie wcześniejszych badań wartości wyciągu filieowego –20%. Sprzyjało to przebiegowi zestalania według mechanizmu dyfuzyjnego.

Pierwszy etap procesu rozciągu realizowano w kąpeli plastyfikacyjnej o zmiennej zawartości rozpuszczalnika. Drugi etap rozciągu prowadzono w atmosferze przegrzanej pary wodnej w temperaturze 140°C.

W celach porównawczych pobrano próbkę włókien po pierwszym etapie rozciągu plastyfikacyjnego o symbolu M 159/z1 (odpowiadającą wariantowi rozciągu maksymalnego). Warunki procesu rozciągu, właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe włókien z nanokompozytu PIA po jednoetapowym i dwuetapowym rozciągu zebrano w tabeli 5.4.

Z porównania wytrzymałościowych właściwości włókien uzyskanych w obu wariantach procesu wynika, że ze stosowaniem jednoetapowego procesu rozciągania związane jest uzyskanie włókien o wytrzymałości na poziomie 12,46 cN/tex. Wskaźnik ten jest nieco niższy, o około 0,5 cN/tex, w porównaniu do włókien formowanych w analogicznych warunkach, ale przy wyższej wartości rozciągu całkowitego. Niewielkie obniżenie stopnia rozciągu podyktowane było zachowaniem bardzo dobrej jednorodności wiązki i możliwością zastosowania „dociągania” w drugim etapie procesu, tzn. podczas rozciągu w parze.



Tabela 5.4. Warunki formowania, struktura i właściwości włókien z nanokompozytu PIA po jednoetapowym i dwuetapowym procesie rozciągania

Nr próbki	Stężenie kąpieli plastyfikacyjnej [%]	Temperatura kąpieli plastyfikacyjnej [°C]	Rozciąg [%]			Deformacja całkowita	Sorpcja wilgoci w 65% RH [%]	Sorpcja wilgoci w 100% RH [%]	Retencja wody [%]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
			R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>c</sub>						
M-159/z1	55	70	119,5	-	119,5	1,755	5,58	13,09	45,53	12,46	11,86
M-159/z2	55	70	119,5	17,5	157,9	2,063	4,78	11,80	38,37	13,10	9,91
M-159/z3	55	70	97,6	30,8	158,5	2,068	4,86	10,54	39,28	12,73	8,86
M-159/z4	55	70	62,8	58,78	158,5	2,068	4,88	9,41	45,91	12,54	9,19

W wyniku tak realizowanego dwuetapowego procesu rozciągania uzyskano podwyższenie właściwości wytrzymałościowych włókien o 0,5 cN/tex (próbka M-159/z2) w porównaniu do wartości dla włókien poddawanych jednoetapowemu rozciąganiu (próbka M-159/z1). Stosowanie klasycznego rozkładu rozciągów z obniżeniem wielkości deformacji w pierwszym etapie i prowadzeniem procesu przy deformacjach zbliżonych do maksymalnych podczas rozciągania w przegrzanej parze wodnej nie spowodowało jednak istotnych zmian wytrzymałościowych właściwości włókien. Ich wytrzymałość utrzymywała się na analogicznym poziomie, jak dla włókien poddawanych jednoetapowemu procesowi rozciągania i wynosiła 12,5-12,7 cN/tex. Wartość rozciągania całkowitego była znacznie wyższa na poziomie 158%. Jednocześnie, ze stosowaniem dwuetapowego procesu rozciągania wiąże się obniżenie sorpcyjnych właściwości włókien (sorpcji wilgoci o około 3% oraz wartość retencji wody o około 6%). Wyjątek stanowi próbka M-159/z4 poddawana rozciąganiu przy najwyższej wartości deformacji w drugim etapie, dla której wartość retencji wody jest analogiczna jak dla włókien poddawanych jednoetapowemu procesowi rozciągania.

Brak znaczącego wpływu rozkładu rozciągów na efektywność procesu rozciągania związany jest prawdopodobnie ze sztywną budową makrocząsteczki tworzywa oraz faktem, iż proces realizowany jest znacznie poniżej temperatury zeszklenia. Z tego też względu celowe jest prowadzenie procesu rozciągania w układzie jednoetapowym. Stanowi to bowiem znaczne uproszczenie procesu technologicznego. Jednocześnie uzyskuje się włókna o porównywalnych właściwościach wytrzymałościowych i korzystniejszych (ze względu na ich przeznaczenie) właściwościach sorpcyjnych.

Poszukując lepszych wytrzymałościowych właściwości włókien z nanokompozytem PIA, podjęto badania wpływu ruchliwości molekularnej na uzyskiwane wartości tego wskaźnika, po procesie rozciagu włókien w kąpeli plastyfikacyjnej. Stosowane warunki technologiczne tego etapu były analogiczne jak dla włókien PIA niezawierających MMT.

Przeprowadzono badania wpływu temperatury kąpeli plastyfikacyjnej na strukturę i właściwości włókien dla dwóch zawartości rozpuszczalnika w kąpeli wynoszących 55% i 40%. Ponieważ efektywność procesu rozciągania uzależniona jest od wartości naprężenia rozciągającego, a jego wzrost skutkuje zazwyczaj podwyższeniem wytrzymałości włókien, postanowiono obniżyć temperaturę kąpeli plastyfikacyjnej, zmniejszając w ten sposób ruchliwość molekularną makrocząsteczek tworzywa. Proces realizowany w takich warunkach przebiega jednak trudniej, a uzyskany stopień rozciagu całkowitego maleje znacząco z 119,5% do 91,2% wraz z obniżeniem temperatury kąpeli plastyfikacyjnej z 70°C do 50°C (tabela 5.5). Skutkuje to obniżeniem wytrzymałości właściwej włókien z nanokompozytu PIA o około 1 cN/tex (tabela 5.5). Stanowi to potwierdzenie faktu, iż w przypadku sztywnej budowy makrocząsteczki tworzywa PIA o wytrzymałości włókien (oprócz deformacji jeszcze płynnej strugi związanej z wartością wyciągu filerowego) decyduje przede wszystkim wartość stopnia rozciagu. Jednak w przypadku podwyższonej ruchliwości molekularnej (w wyniku podwyższenia stężenia kąpeli plastyfikacyjnej do 65%, próbka M-159/z7), wartość naprężenia rozciągającego ulega prawdopodobnie zbyt dużemu obniżeniu. Pomimo, iż proces przebiega łatwiej, istnieje możliwość uzyskiwania rozciagu na poziomie 131,3%, to jednak wytrzymałości włókien są niższe o około 0,7 cN/tex w porównaniu do włókien rozciąganych w kąpeli o 55% zawartości rozpuszczalnika w temperaturze 70°C (próbka M-159/z1). Wartości retencji wody są w obu przypadkach porównywalne, a sorpcja wilgoci w 100% RH jest niższa o około 2%. Zastosowanie jednoetapowego procesu rozciągania o obniżonej do 40% zawartości rozpuszczalnika (proces realizowano w różnych temperaturach 50, 60 oraz 70°C), doprowadziło do uzyskania włókien o wytrzymałości dochodzącej do 11,3 cN/tex (tabela 5.5). Jest ona na poziomie o około 1 cN/tex niższym w porównaniu do wartości uzyskiwanych dla włókien rozciąganych w kąpeli o 55% zawartości rozpuszczalnika, w temperaturze 70°C. Jest to zrozumiałe, ponieważ z obniżeniem zawartości rozpuszczalnika w kąpeli plastyfikacyjnej do poziomu 40%, związane jest uzyskiwanie niższych stopni rozciagu (w zależności od temperatury od 86% do 107,3%). Prowadzenie procesu rozciągania przy wyższych naprężeniach rozciągających, związanych ze zmniejszoną ruchliwością molekularną podczas rozciągania w kąpeli o niższej o 15% zawartości rozpuszczalnika, nie skutkowało zwiększeniem efektywności procesu, ponieważ decydującym czynnikiem była uzyskiwana wartość stopnia rozciagu. Jednocześnie z podwyższeniem temperatury kąpeli z 50 do 70°C związany jest wzrost wytrzymałości właściwej włókien do poziomu 11,29 cN/tex. Spowodowane jest to możliwością uzyskiwania wyższych stopni

rozciągu ze względu na podwyższoną ruchliwość molekularną makrocząstek tworzywa.

Tabela 5.5. Warunki jednoetapowego procesu rozciągu, właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe włókien z nanokompozytu PIA

Nr próbki	Stężenie kąpieli plastyfikacyjnej [%]	Temperatura kąpieli plastyfikacyjnej [°C]	Rozciąg max. [%]	Deformacja całkowita	Sorpcja wilgoci w 65% RH [%]	Sorpcja wilgoci w 100% RH [%]	Retencja wody [%]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
M-159/z5	55	50	91,2	1,529	6,02	10,75	79,42	11,34	10,95
M-159/z6	55	60	112,4	1,699	5,86	11,59	67,27	11,35	10,53
M-159/z1	55	70	119,5	1,755	5,58	13,09	45,53	12,46	11,86
M-159/z7	55	65	131,5	1,851	5,58	11,34	49,06	11,79	10,52
M-159/z8	40	50	86,2	1,489	6,04	10,54	92,84	10,78	11,49
M-159/z9	40	60	95,6	1,565	5,72	13,04	79,89	11,04	11,22
M159/z10	40	70	107,3	1,658	5,03	13,64	69,64	11,29	11,18

Wyciąg filierowy  $W_f = -20\%$ ,

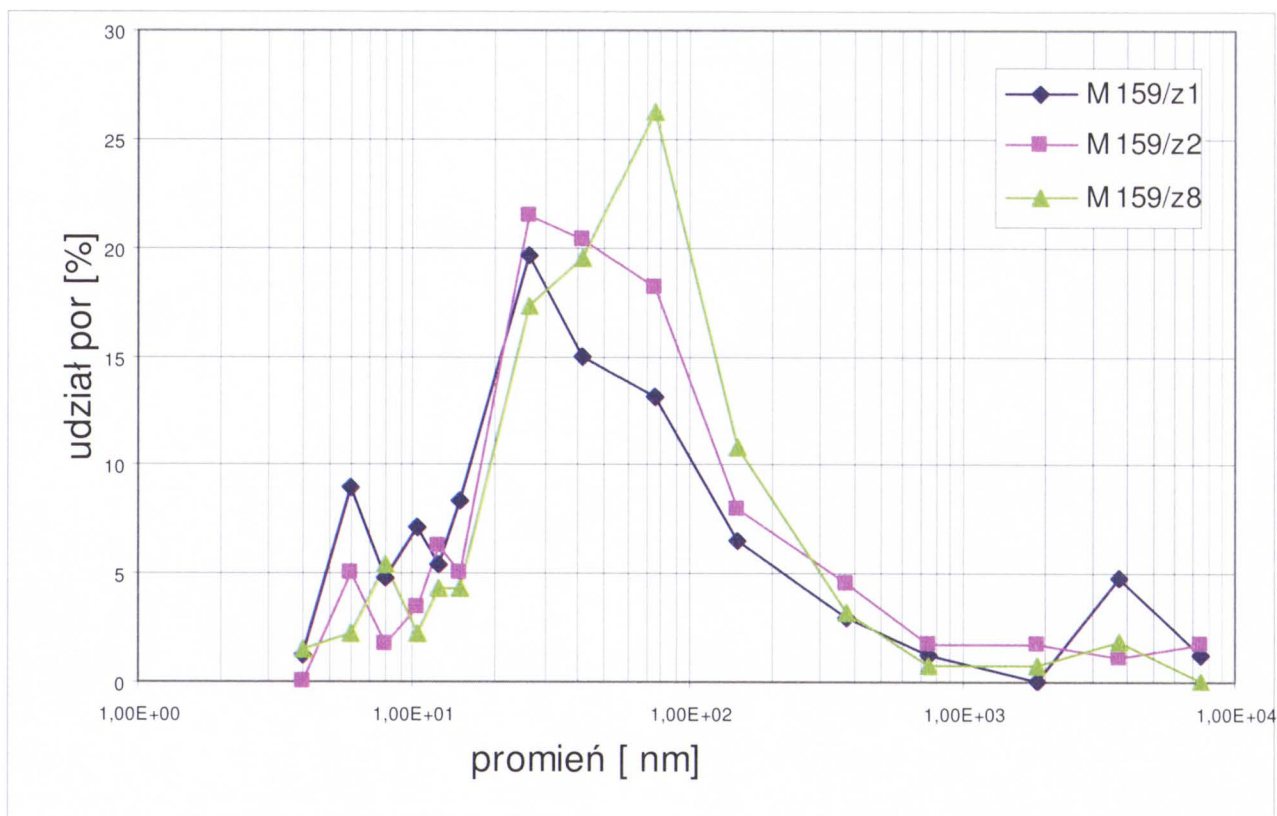
Zawartość rozpuszczalnika w kąpieli koagulacyjnej 55% NMP,

Temperatura kąpieli koagulacyjnej 15°C.

Analiza struktury porowatej uzyskanych włókien wykazała, iż zarówno w przypadku stosowania jednoetapowego (próbka M159/z1), jak i dwuetapowego procesu rozciągania włókien (próbka M159/z2), zostaje zachowany dwumodalny charakter krzywej rozkładu porów (rys. 5.8) z występowaniem wysokiego maksimum w zakresie porów średnich. Jest ono wyższe i nieco bardziej rozległe dla włókien poddawanych dwuetapowemu rozciąganiu, przy jednocześnie obniżonych do poziomu 16,7% udziałach porów z zakresu porów małych oraz korzystnym wyeliminowaniu znaczącej obecności porów o największych rozmiarach. Wartość całkowitej objętości porów jest porównywalna i zawiera się w granicach 0,44-0,48 cm<sup>3</sup>/g. Z wyższymi udziałami porów małych (tabela 5.6) na poziomie 27,4% i powierzchnią wewnętrzną porów na poziomie 56,55 m<sup>2</sup>/g pozostają w zgodności nieco wyższe około 1,2% wartości sorpcji wilgoci w 100% RH włókien, poddawanych jednoetapowemu procesowi rozciągania.

W porównaniu z tym, włókna poddawane także jednoetapowemu procesowi rozciągania, ale przy znacznie obniżonej ruchliwości molekularnej (ze względu na niską zawartość rozpuszczalnika w kąpieli plastyfikacyjnej i jej najniższą ze stosowanych temperaturę) odznaczają się wysoką całkowitą objętością porów na poziomie 0,75 cm<sup>3</sup>/g oraz wysoką powierzchnią wewnętrzną porów rzędu 70,43 m<sup>2</sup>/g

(próbka M159/z8). Jednocześnie ich wytrzymałość właściwa kształtuje się na niskim poziomie 10,78 cN/tex, co związane było z możliwością uzyskania w takich warunkach rozciągu tylko na poziomie 86,2%.



Rys. 5.8. Zależność udziałów procentowych porów od ich promienia dla włókien z nanokompozytu PIA poddawanych procesowi rozciągania

Tabela 5.6. Udziały procentowe zbiorów kapilar włókien z nanokompozytu PIA poddawanych procesowi rozciągania w różnych warunkach

Symbol próbki	Całkowita obętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Całkowita powierzchnia wewnętrzna porów [m <sup>2</sup> /g]	Udział procentowy porów [%]			
			małe 4-15 [nm]	średnie 15-150 [nm]	duże 150-750 [nm]	b.duże 750-7500 [nm]
M 159/z1	0,442	56,54	27,38	55,95	10,72	5,95
M 159/z2	0,478	46,05	16,37	64,97	14,12	4,51
M 159/z8	0,751	70,43	15,48	67,27	14,75	2,52

Wpłynęło to na wytworzenie w etapie rozciągania struktury nie tylko o niższej orientacji, ale także odznaczającej się mniejszym zagęszczeniem elementów strukturalnych, a tym samym wyższej porowatości. Szczególnie wysoka jest wartość retencji wody tych włókien przekraczająca 92%. Pozostaje to w zgodności z bardzo wysokim udziałem porów z zakresu porów średnich i dużych na poziomie 82% oraz wyższym i przesuniętym w kierunku porów dużych, drugim maksimum na krzywej

rozkładu porów. Jednocześnie zachowany zostaje dwumodalny charakter krzywej rozkładu porów (rys. 5.8). Można więc sądzić, iż o końcowej strukturze włókien i charakterze ich porowatości decydują nie tylko warunki zestalania, ale także przebieg procesów deformacyjnych, uzależniony od ruchliwości molekularnej makrocząstek oraz naprężenia rozciągającego.

Reasumując przeprowadzone badania stwierdzono [113], iż korzystne ze względu na uzyskiwanie podwyższonych właściwości sorpcyjnych włókien z nanokompozytu PIA przy ich wytrzymałości właściwej na poziomie 13 cN/tex, jest zastosowanie jednoetapowego wariantu technologicznego procesu rozciągania. Realizacja procesu w warunkach podwyższonej ruchliwości molekularnej (przy zawartości rozpuszczalnika w kąpeli plastyfikacyjnej analogicznej do jego zawartości w kąpeli zestalającej i w podwyższonej do 70°C temperaturze) skutkuje wzrostem stopnia rozciągu, od wartości którego uzależnione są w głównej mierze wytrzymałościowe właściwości włókien.

### **5.3. Włókna z nanokompozytu PIA zawierające MMT modyfikowany oktadecyloaminą**

Ze stosowaniem kwasu amidodekanowego jako modyfikatora MMT związana jest możliwość utworzenia dodatkowych wiązań drugorzędowych pomiędzy makrocząsteczkami tworzywa a grupami kwasowymi modyfikatora [111]. Sytuacja taka nie występuje natomiast w przypadku stosowania oktadecyloaminy jako modyfikatora MMT, co rzutować może na poziom uzyskanych właściwości wytrzymałościowych.

Celem podjętych w pracach [86, 114] badań było określenie wpływu warunków formowania na strukturę i właściwości włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowany oktadecyloaminą oraz porównanie uzyskanych zależności i wskaźników z otrzymanymi dla włókien zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym.

Analogicznie jak w badaniach dotyczących otrzymywania włókien z nanokompozytu PIA zawierających Nanomer PGW bądź MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym [105, 111], proces zestalania prowadzono w łagodnych kąpielach koagulacyjnych i w niskiej temperaturze. Stworzono w ten sposób warunki odpowiednie do przebiegu zestalania według mechanizmu dyfuzyjnego i wytworzenia drobnoporowatej struktury, korzystnej ze względu na wytrzymałościowe właściwości włókien. Wyciąg filierowy zmieniano w szerokim zakresie od ujemnych (-20%) do dodatnich (+50%) wartości. Zmienna i uzależniona od stosowanego wyciągu filierowego była wielkość deformacji w etapie rozciągu plastyfikacyjnego. Etap ten, ze względu na podwyższoną ruchliwość molekularną makrocząstek tworzywa, prowadzono w kąpeli plastyfikacyjnej o zawartości rozpuszczalnika (NMP) zbliżonej do zawartości w kąpeli zestalającej, w podwyższonej temperaturze. Stworzono w ten sposób korzystne warunki do przebiegu procesów deformacyjnych. Stwierdzono bowiem wcześniej [113], iż dla polimeru o sztywnej budowie makro-

cząsteczki o efektywności procesu rozciągania decyduje w głównej mierze wielkość stopnia rozciągu, a wielkość naprężenia rozciągającego ma mniejsze znaczenie.

Z analizy właściwości sorpcyjnych (tabela 5.7) wynika, iż charakter zmian sorpcji wilgoci i retencji wody w funkcji zmiennych parametrów procesowych jest podobny do stwierdzonego wcześniej dla włókien z nanokompozytu PIA zawierających Nanomer PGW oraz MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym. Sorpcja wilgoci w 100% RH wykazuje wyraźną tendencję wzrostową wraz ze zwiększeniem wyciągu filierowego, przyjmując najwyższe wartości na poziomie 15,5% dla włókien formowanych przy krańcowo dodatniej wartości wyciągu filierowego. Sorpcja wilgoci w 65% RH zmienia się w niewielkich granicach 4,1-4,4%, przyjmując najniższe wartości w porównaniu do innych włókien z nanokompozytu PIA. Jest to zrozumiałe, ponieważ wskaźnik ten związany jest głównie z budową chemiczną tworzywa włókien. Obecność grup kwasowych w MMT modyfikowanym kwasem aminododekanowym stwarza możliwość chemicznego wiązania wody, co tłumaczy wysokie (powyżej 7%) wartości sorpcji wilgoci w 65% RH włókien zawierających tak modyfikowany MMT [111].

Wartość retencji wody (tabela 5.7) wykazuje w zakresie dodatnich wartości wyciągu filierowego tendencję wzrastającą z tym, iż najwyższą wartością tego wskaźnika rzędu 68,5% odznaczają się włókna formowane przy ujemnym wyciągu filierowym -5%. Są to wartości o około 10% wyższe w porównaniu do maksymalnych wartości uzyskiwanych dla włókien PIA zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym. Pozostaje to w zgodności z wielkością całkowitej objętości porów i powierzchni wewnętrznej porów, która dla włókien PIA zawierających MMT modyfikowany oktadecyloaminą kształtuje się na poziomie odpowiednio do 0,61 cm<sup>3</sup>/g i 75,8 m<sup>2</sup>/g. Taki rząd wielkości tych wskaźników upoważnia do zakwalifikowania włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowany oktadecyloaminą, podobnie jak w przypadku MMT modyfikowanego kwasem aminododekanowym, także do grupy włókien o podwyższonej porowatości. Całkowita objętość porów (tabela 5.8) w funkcji zmiennych parametrów procesowych zachowuje ogólną tendencję wzrastającą, z wyjątkiem wartości dla krańcowo dodatniej wartości wyciągu filierowego.

Tabela 5.7. Właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe włókien z nanokompozytu PIA zawierających 3% MMT modyfikowanego oktadecyloaminą

Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg [%]	Sorpcja wilgoci w 65% RH [%]	Sorpcja wilgoci w 100% RH [%]	Retencja wody [%]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
M-149/1	-20	134,0	4,40	10,09	65,54	14,06	11,37
M-149/2	-5	122,1	4,12	10,78	68,56	12,98	10,10
M-149/3	+ 10	122,0	4,21	11,20	61,56	12,36	8,75
M-149/4	+ 25	116,2	4,11	10,21	63,24	12,18	8,07
M-149/5	+ 50	111,4	4,19	15,66	66,02	11,42	6,91



Tabela 5.8. Charakterystyka struktury porowatej włókien z nanokompozytu PIA zawierających 3% MMT modyfikowanego oktadecyloaminą

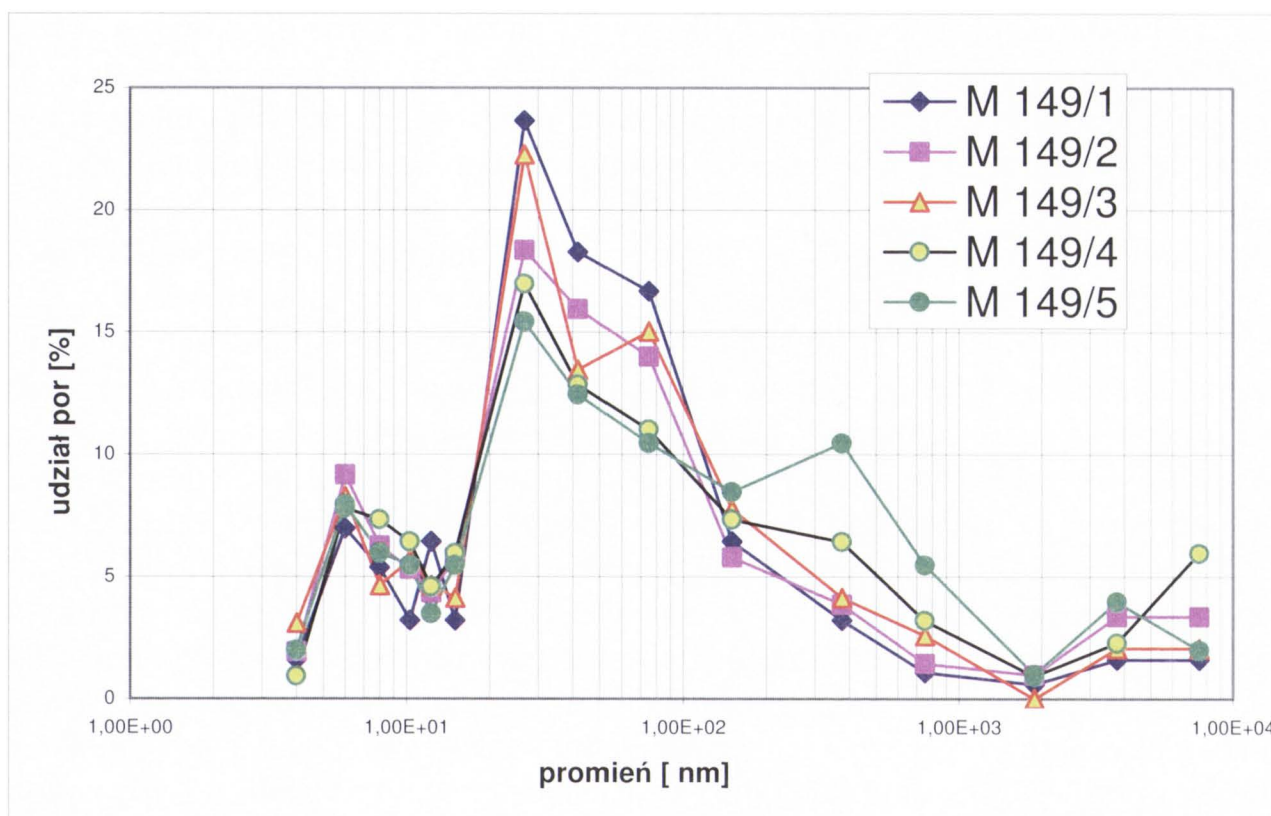
Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Całkowita objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Całkowita powierzchnia wewnętrzna porów [m <sup>2</sup> /g]	Udział procentowy porów [%]			
				małe 4-15 [nm]	średnie 15-150 [nm]	duże 150-750 [nm]	b.duże 750-7500 [nm]
M-149/1	-20	0,516	61,31	23.66	61.84	10.76	3.76
M-149/2	-5	0,591	75,87	27.05	54.11	11.11	7.73
M-149/3	+10	0,587	69,29	26.42	54.93	14.51	4.14
M-149/4	+25	0,605	72,41	27.07	46.78	16.97	9.17
M-149/5	+50	0,558	64,33	24.87	43.78	24.38	6.97

Najwyższą wartością całkowitej objętości porów oraz powierzchni wewnętrznej porów odpowiednio 0,59 i 0,6 cm<sup>3</sup>/g oraz 75,86 i 72,41 cm<sup>2</sup>/g odznaczają się włókna formowane przy ujemnej, na poziomie -5% i dodatniej +25% wartości wyciągu filierowego. Jednocześnie zależność powierzchni wewnętrznej porów od wyciągu filierowego i rozciągu całkowitego wykazuje tendencję spadkową, wraz ze wzrostem wartości wyciągu filierowego, podobnie jak w przypadku włókien z nanokompozytu PIA zawierających Nanomer PGW. Natomiast dla włókien zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym, zarówno całkowita objętość porów, jak i ich powierzchnia wewnętrzna wykazywały charakter wyraźnie rosnący wraz ze zwiększeniem wyciągu filierowego. Można więc sądzić, iż na wartość obu tych parametrów strukturalnych, oprócz warunków formowania, wywiera także wpływ rodzaj modyfikatora stosowanego do zmiany właściwości hydrofilowych MMT na hydrofobowe.

Charakter rozkładu porów w funkcji ich promienia dla wszystkich typów włókien z nanokompozytu PIA jest podobny. Krzywe rozkładu porów (rys. 5.9) włókien formowanych przy różnych wartościach wyciągu filierowego wykazują generalnie charakter dwumodalny z występowaniem wysokiego charakterystycznego maksimum w zakresie porów średnich. Z obecnością takich porów wiążą się wysokie wartości retencji wody. Włókna formowane przy krańcowo ujemnej wartości wyciągu filierowego, pomimo iż odznaczają się najwyższym maksimum w zakresie porów średnich, wykazują jednak ograniczone udziały porów dużych. Przy jednocześnie najniższej z serii wartości całkowitej objętości porów na poziomie 0,51 cm<sup>3</sup>/g zrozumiałe są ich wartości retencji wody rzędu 65,5%. Właściwości sorpcyjne włókien uzależnione są bowiem zarówno od wartości całkowitej objętości porów i ich powierzchni wewnętrznej, jak i od charakteru struktury porowatej. Istotną rolę odgrywa również obecność kanalików w warstwie zewnętrznej-skórce umożliwiających transport wilgoci do porowatego rdzenia. Z taką strukturą związana jest bowiem możliwość pochłaniania wilgoci na zasadzie zjawiska kondensacji kapilarnej. Obecność pierwszego niższego (także dla włókien zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym) maksimum,

na krzywej rozkładu porów (rys. 5.9) w zakresie porów małych, koresponduje z wartościami sorpcji wilgoci przy 100% RH średnio na poziomie 10-11%. Łączny udział porów małych i średnich (tabela 5.8) przekraczający 60% upoważnia do zakwalifikowania wszystkich włókien z nanokompozytu PIA (niezależnie od stosowanego MMT) do grupy włókien o strukturze drobnoporowatej. Jednocześnie ograniczony jest udział porów bardzo dużych, stanowiących defekty strukturalne (związane także z występowaniem na powierzchni włókien rys i szczelin) rzutujące na właściwości wytrzymałościowe włókien.

Wytrzymałość właściwa oraz wydłużenie przy zerwaniu (tabela 5.7) wykazują wyraźną tendencję wzrastającą wraz ze zmianą wartości wyciągu filierowego w kierunku ujemnych wartości. Charakter tych zmian jest analogiczny jak dla włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym. Również poziom wytrzymałości dla włókien formowanych przy porównywalnych wartościach wyciągu filierowego jest zbliżony i zawiera się w granicach 11,4-14,06 cN/tex. Jednocześnie jest on do 3 cN/tex wyższy w porównaniu do włókien PIA zawierających Nanomer PGW, dla których obserwowano [105] odmienny charakter zmian właściwości wytrzymałościowych w funkcji obu zmiennych parametrów procesowych. Dokładna interpretacja tego zjawiska w oparciu o określenie rodzaju rozproszenia MMT w tworzywie włóknotwórczym, z uwzględnieniem stwierdzonego efektu zapadania się galerii MMT (Nanomer PGW), została podana w pracy [106].



Rys. 5.9. Zależność udziału procentowego porów w funkcji ich promienia dla włókien z nanokompozytu PIA zawierających 3% MMT modyfikowanego oktadecyloaminą

W świetle wyników tych badań prawdopodobna wydaje się hipoteza, iż jedną z przyczyn wyższych właściwości włókien zawierających MMT modyfikowany oktadecyloaminą jest plastyfikujące działanie oktadecyloaminy, uwolnionej z przestrzeni międzywarstwowych MMT. Wiąże się z tym możliwość uzyskiwania wyższych deformacji w etapie rozciągu.

## Podsumowanie

Przeprowadzona analiza porównawcza wpływu parametrów procesowych na strukturę i właściwości włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym bądź oktadecyloaminą upoważnia do poniższych uogólnień.

1. Struktura i właściwości włókien z nanokompozytu PIA uzależnione są zarówno od parametrów procesu formowania, obecności nanododatku w tworzywie włóknotwórczym, jak i rodzaju modyfikatora MMT. Występuje przeciwstawny wpływ wyciągu filierowego i związanej z tym wielkości deformacji w etapie rozciągu na właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe włókien.
2. Z obecnością w tworzywie włóknotwórczym MMT modyfikowanego oktadecyloaminą oraz rozproszeniem jego aglomeratów za pomocą ultradźwięków związany jest znaczący wzrost powierzchni wewnętrznej oraz całkowitej objętości porów, z zachowaniem dwumodalnego charakteru krzywej rozkładu porów. Skutkuje to, przy niższych właściwościach sorpcyjnych, o 10% wyższą wartością retencji wody w porównaniu do włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym.
3. Niezależnie od stosowanego modyfikatora MMT (kwasu aminododekanowego bądź oktadecyloaminy) włókna z nanokompozytu PIA wykazują zbliżony maksymalny poziom wytrzymałości właściwej od 14 do 15 cN/tex (wyższy o około 3 cN/tex w porównaniu do włókien PIA zawierających Nanomer PGW). Jest to prawdopodobnie także związane z wytworzeniem dodatkowych wiązań drugorzędowych pomiędzy makrocząsteczkami tworzywa a grupami kwasowymi w przypadku MMT modyfikowanego kwasem aminododekanowym, bądź plastyfikującym działaniem modyfikatora MMT – oktadecyloaminy.

## **6. ANALIZA PORÓWNAWCZA WPLYWU ILOŚCI I RODZAJU MONTMORYLONITU NA STRUKTURĘ NADMOLEKULARNĄ, POROWATOŚĆ I WŁAŚCIWOŚCI WŁÓKIEN Z NANOKOMPOZYTU POLIIMIDOAMIDOWEGO**

Wpływ takich czynników, jak obecność w tworzywie niewłóknotwórczego nanododatku MMT na przebieg procesów deformacyjnych w etapie rozciągu, orientację jego pakietów bądź warstw w kierunku osi włókna oraz występowanie zjawiska zapadania się galerii MMT rozpatrywany był [105, 114] w aspekcie zmiennych parametrów procesowych wytwarzania włókien. Analiza ta dotyczyła włókien o 3% zawartości różnie modyfikowanego MMT.

Całościowego przedstawienia problemu dotyczy praca [112], w której zrealizowano szerszy program badań obejmujący trzy różne udziały procentowe montmorylonitu 1%, 3%, 5% (w przeliczeniu na masę polimeru) modyfikowanego różnymi związkami zmieniającymi jego właściwości z hydrofilowych na organofilowe. Celem tych badań było określenie wpływu rodzaju modyfikatora MMT oraz ilości wprowadzonego nanododatku na strukturę nadmolekularną, porowatość oraz właściwości wytrzymałościowe włókien z nanokompozytu PIA. Podjęto też próbę powiązania obserwowanych zmian właściwości sorpcyjnych i wytrzymałościowych ze sposobem rozproszenia montmorylonitu (w oparciu o badania metodą WAXS) w objętości tworzywa włóknotwórczego.

Obiektem badań były włókna PIA zawierające następujące rodzaje MMT:

- MMT – produkt handlowy Nanomer PGW firmy Nanocor,
- MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym,
- MMT modyfikowany oktadecyloaminą.

Włókna zawierające powyższe rodzaje MMT w ilości 1%, 3% i 5% formowano przy wytypowanej ujemnej oraz dodatniej wartości wyciągu filierowego. Sprzyjało to uzyskiwaniu alternatywnie podwyższonych wytrzymałościowych bądź sorpcyjnych właściwości włókien. Stosowanie ujemnych wartości wyciągu filierowego przy jednocześnie łagodnych warunkach zestalania jest typowe dla mechanizmu dyfuzyjnego. Umożliwia to uzyskiwanie struktury drobnoporowatej i podwyższonych mechanicznych właściwości włókien. Przy stałych pozostałych parametrach procesu zestalania, stosowanie dodatnich wartości wyciągu filierowego (zgodnie z ogólną zasadą formowania włókien wysokoporowatych) [87] jest jednym z warunków otrzymywania włókien o podwyższonej porowatości i lepszych właściwościach sorpcyjnych. W przypadku włókien z nanokompozytu PIA zarówno właściwości wytrzymałościowe jak i sorpcyjne uzależnione są także od ilości wprowadzonego MMT i rodzaju jego modyfikatora.

Z analizy właściwości sorpcyjnych przedstawionych w tabelach 6.1-6.3 wynika, iż niezależnie od rodzaju stosowanego MMT, włókna formowane przy dodatnich wartościach wyciągu filierowego charakteryzują się wyższymi wartościami sorpcji wilgoci w 100% RH oraz retencji wody w porównaniu do włókien formowanych

przy ujemnym wyciągu filierowym. Stosowanie ujemnych wartości wyciągu filierowego sprzyjało natomiast uzyskiwaniu wyższej o 1-3 cN/tex wytrzymałości właściwej włókien. Wyjątek stanowią włókna zawierające 3% Nanomeru PGW, dla których korzystniejsze właściwości wytrzymałościowe uzyskano przy dodatnich wartościach wyciągu filierowego. Może to być związane z tym, że przy otrzymywaniu tych włókien nie stosowano jeszcze rozpraszania aglomeratów MMT za pomocą ultradźwięków (przed wprowadzeniem ich zawiesiny w rozpuszczalniku do roztworu poreakcyjnego). Natomiast w przypadku dużej aglomeracji pakietów MMT, łatwiejsze ich orientowanie może zachodzić w jeszcze płynnej strudze [105].

Tabela 6.1. Parametry strukturalne i właściwości włókien z nanokompozytu PIA zawierających Nanomer PGW

Symbol próbki	Udział MMT [%]	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg [%]	Całkowita objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Całkowita powierzchnia wewnętrzna porów [m <sup>2</sup> /g]	Sorpcja wilgoci w 65% RH [%]	Sorpcja wilgoci w 100% RH [%]	Retencja wody [%]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]
M 152/1	1	-20	115,9	0,487	63,72	6,08	9,63	82,40	11,3
M 152/4		+25	92,0	0,580	60,36	5,09	8,85	82,48	8,95
M 141/5	3	-20	114,7	0,633	78,92	5,62	12,20	72,00	11,55
M 141/2		+25	123,6	0,421	53,91	5,61	12,01	72,89	12,44
M 153/1	5	-20	67,8	0,868	98,98	5,97	9,63	106,63	5,52
M 153/4		+25	51,2	0,944	100,99	6,00	10,30	119,9	4,98

Sorpcja wilgoci w 100% RH włókien zawierających Nanomer PGW wynosi w zależności od ilości wprowadzonego nanododatku od 8,85 do 12,3%. Najniższą wartość tego wskaźnika wykazują włókna zawierające 1% Nanomeru PGW, a najwyższą, rzędu 12%, włókna o 3% zawartości nanododatku. Wyniki te są zgodne z charakterem wytworzonej struktury porowatej. Udział porów małych (tabela 6.4) dla włókien zawierających 3% MMT, formowanych przy dodatniej wartości wyciągu filierowego, jest najwyższy i wynosi 31,3%. Odpowiada temu jedno z najwyższych maksimum na krzywej rozkładu porów, występujące w zakresie porów małych (rys. 6.1), przy zachowaniu dwumodalnego charakteru funkcji rozkładu porów. Rzutuje to na wyższą wartość sorpcji wilgoci, wynoszącą 12% i niższą wartość retencji wody tych włókien – 72% (tabela 6.4), w porównaniu do włókien zawierających 1% tego nanododatku.

Tabela 6.2. Parametry strukturalne i właściwości włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym

Symbol próbki	Udział MMT [%]	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg [%]	Całkowita objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Całkowita powierzchnia wewnętrzna porów [m <sup>2</sup> /g]	Sorpcja wilgoci w 65% RH [%]	Sorpcja wilgoci w 100% RH [%]	Retencja wody [%]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]
M 156/1	1	-20	115,9	0,459	60,59	5,8	10,34	67,37	13,45
M 156/4		+25	92,0	0,553	61,27	6,02	10,96	66,12	11,85
M 142/8	3	-19	123,1	0,210	35,44	6,98	12,47	22,78	13,62
M 142/3		+26	103,1	0,366	55,38	6,93	13,83	53,31	10,51
M 155/1	5	-20	119,8	0,425	54,53	6,02	11,39	82,56	11,08
M 155/4		+25	83,0	0,803	88,69	6,03	10,57	96,72	9,59

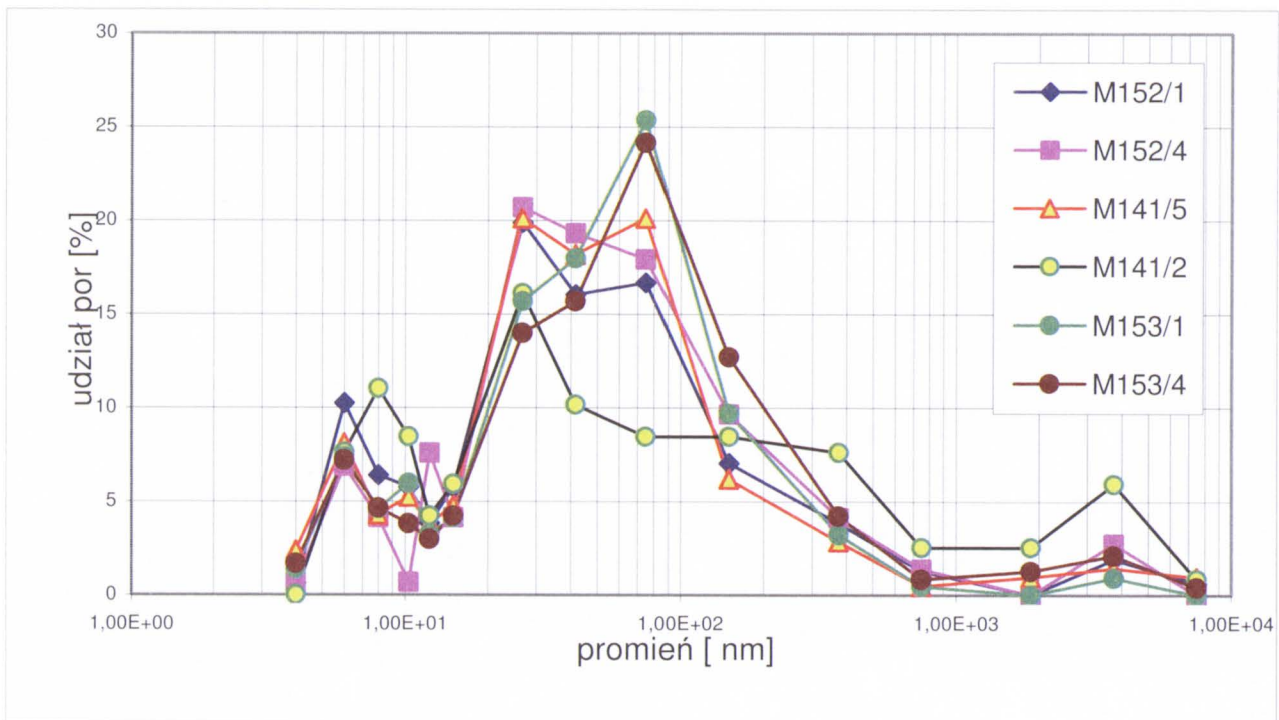
Tabela 6.3. Parametry strukturalne i właściwości włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowany oktadecyloaminą

Symbol próbki	Udział MMT [%]	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg [%]	Całkowita objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Całkowita powierzchnia wewnętrzna porów [m <sup>2</sup> /g]	Sorpcja wilgoci w 65% RH [%]	Sorpcja wilgoci w 100% RH [%]	Retencja wody [%]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]
M 151/1	1	-20	145,5	0,314	48,22	4,325	11,595	63,365	15,67
M 151/4		+25	126,8	0,500	41,25	4,205	15,98	63,70	12,67
M 149/1	3	-20	134,0	0,517	61,312	4,405	10,09	65,54	14,06
M 149/4		+25	116,2	0,606	72,41	4,115	10,215	63,24	12,18
M 154/1	5	-20	148,0	0,217	33,49	4,94	15,305	66,375	13,41
M 154/4		+25	131,7	0,711	45,24	4,695	17,235	93,395	10,45



Tabela 6.4. Charakterystyka struktury porowatej włókien z nanokompozytu PIA zawierających Nanomer PGW

Symbol próbki	Udział MMT w roztworze przędzalniczym [%]	Wyciąg filierowy [%]	Udział procentowy porów [%]			
			małe 4-15 [nm]	średnie 15-150 [nm]	duże 150-750 [nm]	b.duże 750-7500 [nm]
M 152/1	1	-20	26,93	58,34	12,18	2,56
M 152/4		+25	20,01	62,07	15,18	2,76
M 141/5	3	-20	23,92	63,16	9,57	3,36
M 141/2		+25	31,36	40,67	18,64	9,32
M 153/1	5	-20	22,58	63,14	13,37	0,92
M 153/4		+25	20,33	58,05	17,80	3,81



Rys. 6.1. Zależność udziału procentowego porów w funkcji ich promienia dla włókien z nanokompozytu PIA zawierających Nanomer PGW

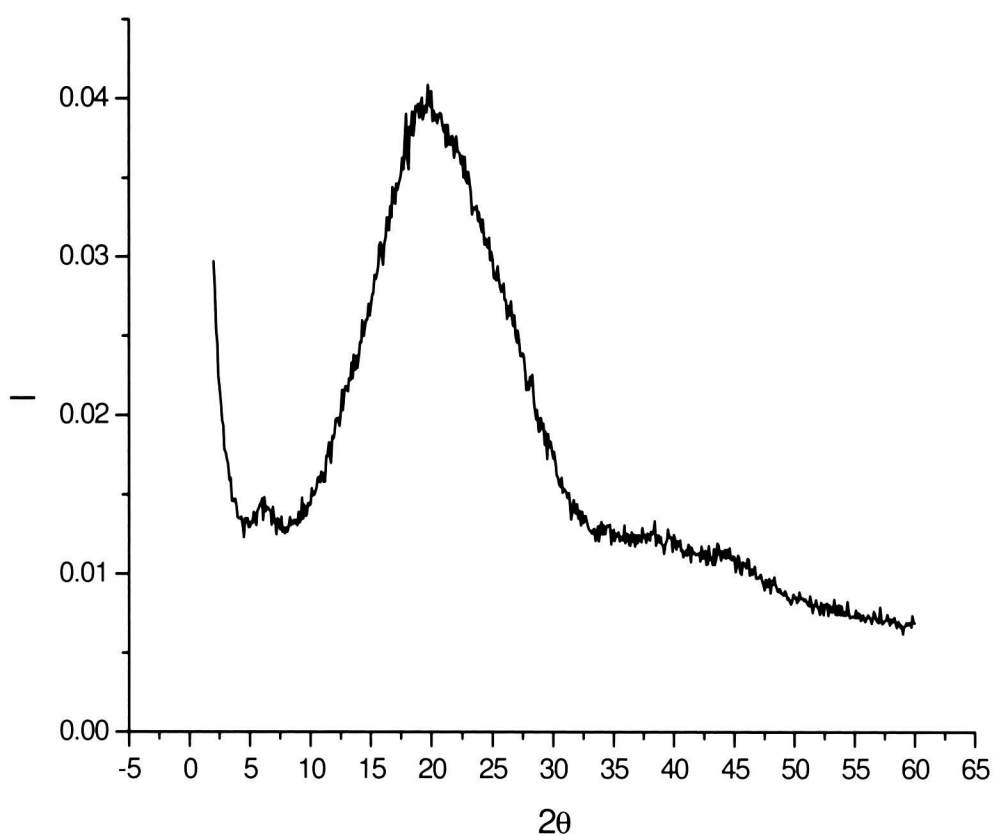
Najwyższą wartość retencji wody, przekraczającą 100%, wykazują włókna zawierające 5% Nanomeru PGW, formowane zarówno przy ujemnej, jak i dodatniej wartości wyciągu filierowego. Jest to zgodne z wysokimi udziałami porów dużych i średnich z końcowego ich zakresu, przy jednocześnie bardzo wysokiej całkowitej objętości porów, na poziomie 0,86-0,94 cm<sup>3</sup>/g. Wysoka jest również powierzchnia wewnętrzna porów tych włókien, dochodząca do 100 m<sup>2</sup>/g (tabela 4).

Generalnie, zwiększenie ilości wprowadzonego Nanomeru PGW z 1% do 5% powoduje znaczący wzrost zarówno całkowitej objętości porów, jak i ich powierzchni wewnętrznej. Jednakże towarzyszy temu bardzo istotne obniżenie wytrzymałości



właściwej włókien z poziomu 11-12 cN/tex dla włókien zawierających 1% i 3% nanododatku do 5,5 cN/tex dla włókien o 5% zawartości MMT (tabela 6.1). Efekt ten może być związany z niewielkim zakresem eksfoliacji warstw glinokrzemianowych MMT oraz ze zjawiskiem zapadania się galerii MMT, które już wcześniej zaobserwowano dla włókien zawierających 3% tego nanododatku [105].

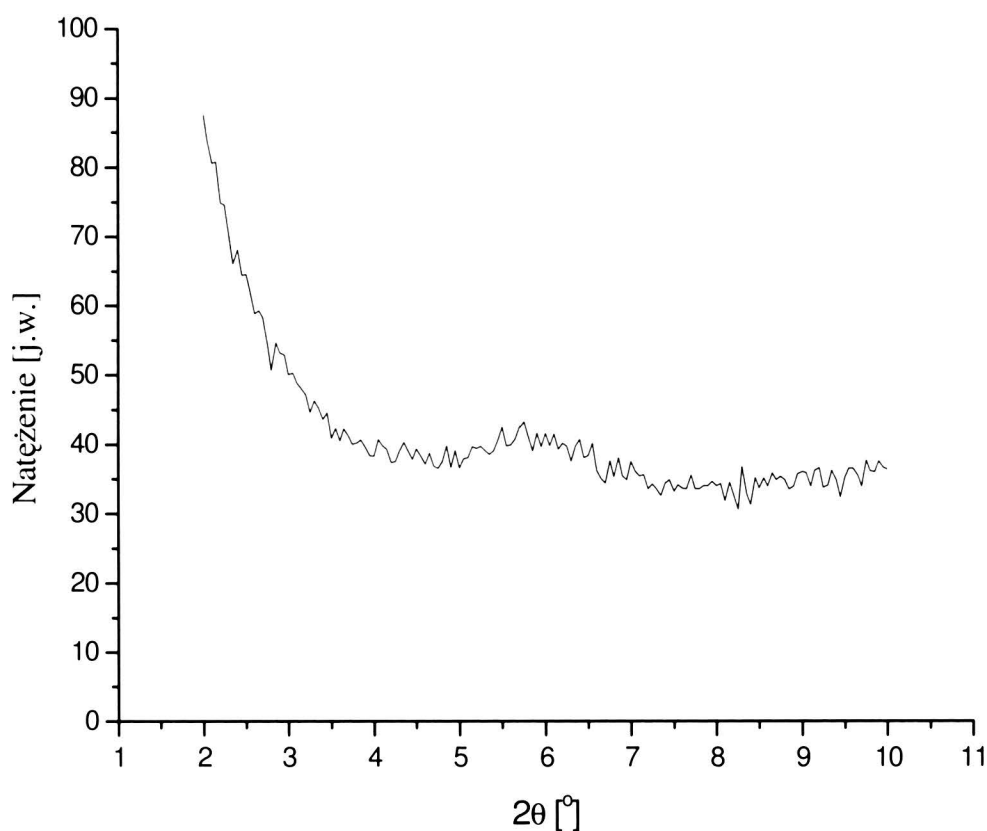
Struktura nadcząsteczkowa wszystkich typów włókien z nanokompozytu PIA jest całkowicie amorficzna. Na ich dyfraktogramach brak jest pików krystalicznych. Widoczne są jedynie dwa szerokie haloamorficzne (rys. 6.2). Pierwsze jest zlokalizowane przy kącie  $2\theta \approx 20^\circ$ , a drugie przy  $2\theta \approx 40^\circ$ . Ponadto, dla większości włókien widoczny jest niewielki refleks pochodzący od montmorylonitu, występujący przy  $2\theta \approx 5^\circ - 6^\circ$ .



Rys. 6.2. Dyfraktogram włókien zawierających Nanomer PGW o symbolu 141/5

Na dyfraktogramach WAXS wszystkich włókien zawierających Nanomer PGW, kąt  $2\theta$ , przy którym występuje refleks pochodzący od montmorylonitu, wynosi około  $6.2^\circ$ ; jest więc prawie dwukrotnie większy niż w przypadku refleksu od hydrofobizowanego montmorylonitu przed wprowadzeniem go do matrycy polimerowej ( $\sim 3.4^\circ$ ). Oznacza to, że po wprowadzeniu do matrycy, odległość bazowa struktury MMT zmalała z  $25.8 \text{ \AA}$  do około  $14.3 \text{ \AA}$ , a tym samym, że odległość między warstwami zmniejszyła się z  $15.8 \text{ \AA}$  do  $4.3 \text{ \AA}$  (grubość warstw glinokrzemianowych wynosi około  $10 \text{ \AA}$ ). A zatem zapadanie się galerii prowadzi do powstania w objętości matrycy polimerowej klasterów zbudowanych z bardzo

gęsto ułożonych warstw glinokrzemianowych, które w odróżnieniu od pojedynczych, eksfoliowanych warstw, jak też od interkalowanych układów warstwowych, są słabo powiązane z matrycą polimerową. Z tego powodu następuje pogorszenie się właściwości mechanicznych nanokompozytu. Z drugiej strony, ze względu na słabe powiązanie z matrycą polimerową, klastery te przyczyniają się do znacznego wzrostu porowatości włókien, jak też do powstawania porów o rozmiarach z zakresu małych i średnich. Jest to widoczne szczególnie wyraźnie dla włókien zawierających 5% MMT (tabela 6.1), które cechują się wyjątkowo wysokimi wartościami całkowitej objętości porów i powierzchni wewnętrznej, a jednocześnie bardzo niską wytrzymałością właściwą. Na rysunku 6.3 przedstawiono przykładowy dyfraktogram włókien zawierających 5% Nanomeru PGW.



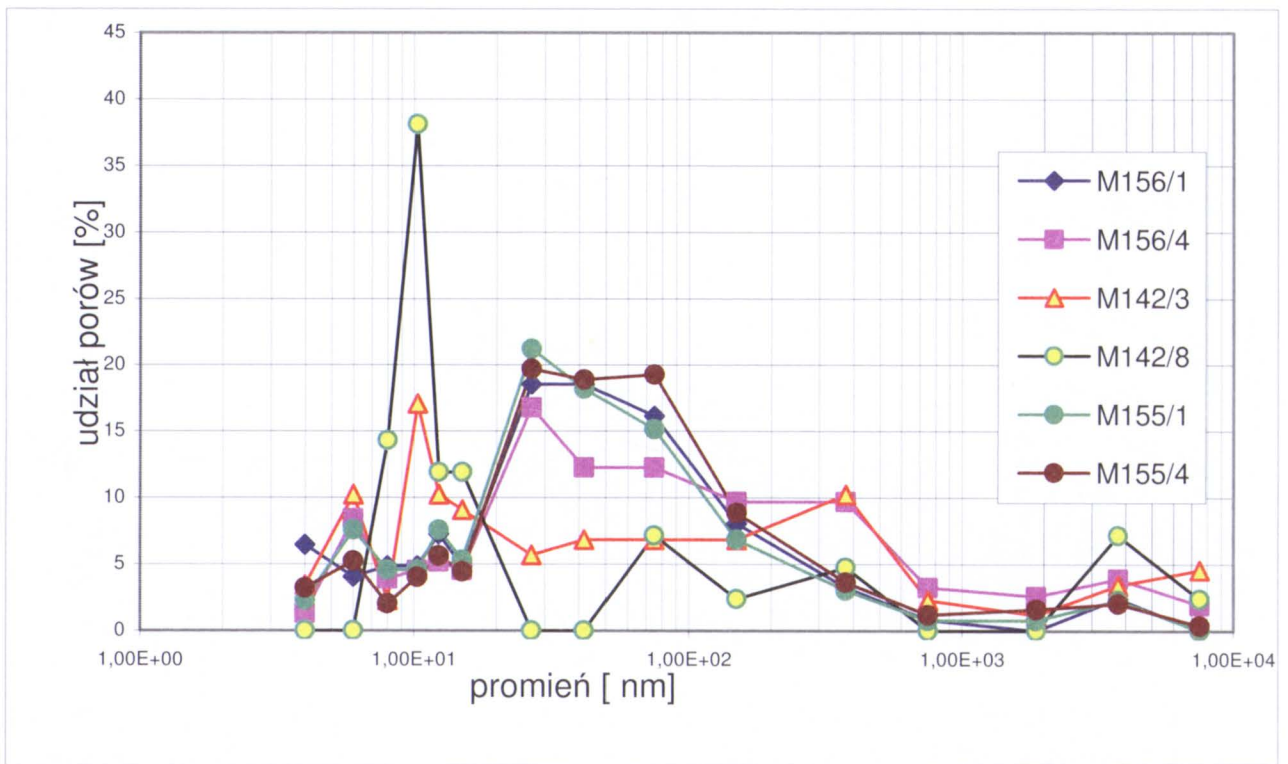
Rys. 6.3. Dyfraktogram WAXS włókien PIA zawierających 5% Nanomeru PGW

Włókna z nanokompozytu PIA zawierające MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym charakteryzują się nieco wyższym poziomem sorpcji wilgoci w 100% RH w porównaniu do włókien zawierających Nanomer PGW. Najwyższą wartość tego wskaźnika, rzędu 12-13,8% (tabela 6.2), wykazują włókna zawierające 3% nanododatku. Również w ich przypadku, podobnie jak dla włókien z 3% dodatkiem Nanomeru PGW, nie stosowano ultradźwięków do rozpraszania aglomeratów MMT. Tak wysokie wartości sorpcji wilgoci w 100% RH pozostają w zgodności z jeszcze wyższym udziałem porów małych, przekraczającym 43% (tabela 6.5). Odpowiada temu występowanie wysokiego maksimum na krzywej rozkładu rozmiarów porów (rysunek 6.4) w zakresie 4-11 nm. Jednocześnie, zachowany

został dwumodalny charakter funkcji rozkładu. Jednakże, drugie maksimum w zakresie porów średnich uległo znacznemu obniżeniu, w porównaniu z włóknami zawierającymi Nanomer PGW.

Tabela 6.5. Charakterystyka struktury porowatej włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym

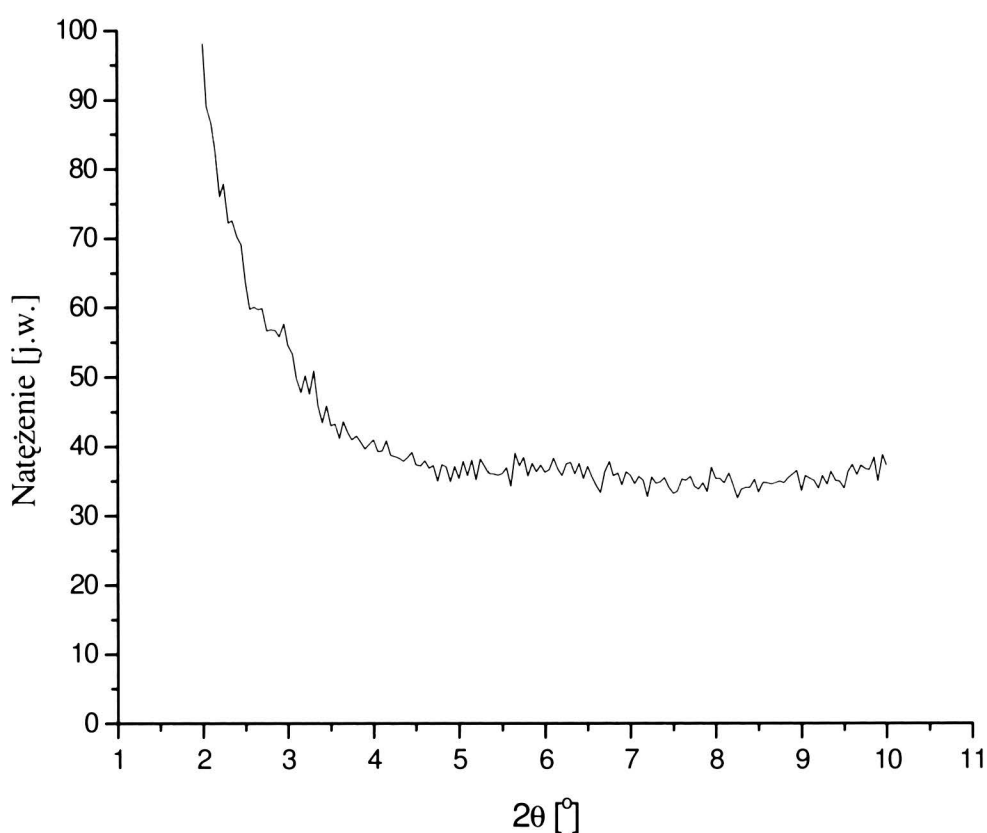
Symbol próbki	Udział MMT w roztworze przędzalniczym [%]	Wyciąg filierowy [%]	Udział procentowy porów [%]			
			małe 4-15 [nm]	średnie 15-150 [nm]	duże 150-750 [nm]	b. duże 750-7500 [nm]
M 156/1	1	-20	27,42	58,07	12,10	2,42
M 156/4		+25	23,23	45,81	22,59	8,39
M 142/8	3	-19,6	64,29	19,04	7,14	9,52
M 142/3		+26,2	43,19	28,41	19,32	9,10
M 155/1	5	-20	26,53	59,84	10,61	3,03
M 155/4		+25	9,64	62,26	13,65	3,62



Rys. 6.4. Zależność udziałów procentowych porów w funkcji ich promienia dla włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym

Skutkiem tego jest niższy poziom retencji wody, szczególnie w przypadku włókien zawierających 3% MMT. Również relatywnie niższe, ale nadal na wysokim poziomie 82-96,7%, są wartości retencji wody włókien zawierających 5% MMT modyfikowanego kwasem aminododekanowym (tabela 6.2). Z drugiej strony, inaczej niż w przypadku włókien zawierających Nanomer PGW, wzrost zawartości udziału

procentowego nanododatku nie spowodował tak znacznego pogorszenia się właściwości wytrzymałościowych. Wytrzymałość właściwa włókien z nanokompozytu PIA zawierających 1% i 3% MMT modyfikowanego kwasem aminododekanowym, formowanych przy ujemnej wartości wyciągu filierowego, kształtuje się na poziomie 13,6 cN/tex, a zawierających 5% nanododatku wynosi 11,08 cN/tex (tabela 6.2). Najprawdopodobniej, utrzymanie tak wysokiego poziomu wytrzymałości jest możliwe dzięki temu, że eksfoliacja montmorylonitu zachodzi w tych włóknach w znacznie większym stopniu niż w przypadku włókien z dodatkiem Nanomeru PGW. Świadczy o tym bardzo znaczne zmniejszenie się, lub niemal całkowity zanik, refleksu pochodzącego od MMT na dyfraktogramach WAXS tych włókien, w których jest on modyfikowany kwasem aminododekanowym, co przykładowo przedstawiono na rysunku 6.5.



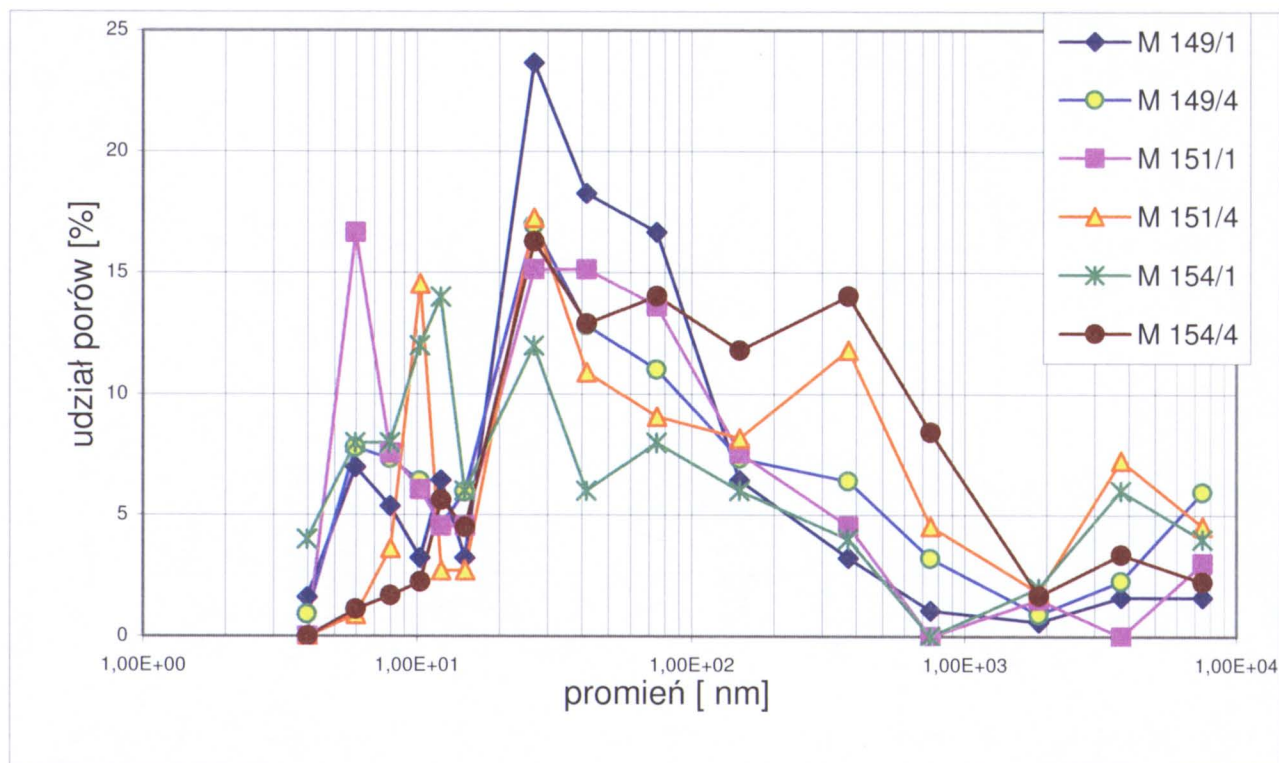
Rys. 6.5. Dyfraktogram dla włókien zawierających 3% MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym, formowanych przy wyciągu filierowym +25%

Należy podkreślić, że opisywany w literaturze [7] pozytywny wpływ MMT na parametry wytrzymałościowe nanokompozytów polimerowych jest związany właśnie z eksfoliacją pakietów MMT i rozproszeniem warstw glinokrzemianowych w objętości polimeru. Inną przyczyną jest, w przypadku rozpatrywanych włókien, możliwość wytworzenia dodatkowych wiązań drugorzędowych pomiędzy grupami amidowymi makrocząsteczek tworzywa a grupami kwasowymi modyfikatora MMT. Przeprowadzone badania wykazały, że wprowadzenie etapu ultradźwiękowego rozpraszania aglomeratów MMT, przed wprowadzeniem ich zawiesiny do roztworu PIA, również



wpływa na strukturę wewnętrzną otrzymywanych nanokompozytów. Dyfraktogramy WAXS włókien, dla których zastosowano taki proces technologiczny, wykazują kompletny zanik refleksu od MMT, co sugeruje jeszcze wyższy stopień eksfoliacji pakietów MMT, niż ma to miejsce we włóknach, dla których nie był on stosowany. Oznacza to, że w przypadku montmorylonitu modyfikowanego kwasem aminododekanowym, ultradźwiękowe rozdrobnienie aglomeratów MMT ułatwia dalszy rozpad pakietów MMT na poszczególne warstwy glinokrzemianowe.

Włókna z nanokompozytu PIA, zawierające 1% i 5% MMT modyfikowanego oktadecyloaminą, charakteryzują się najwyższymi, spośród wszystkich badanych włókien, wartościami sorpcji wilgoci w 100% RH. Dla włókien zawierających 5% nanododatku i formowanych przy dodatnim wyciągu filierowym, wartość tego wskaźnika przekracza nawet 17% (tabela 6.3). Koresponduje to z charakterem krzywych rozkładu rozmiarów porów (rys. 6.6), na których widoczne są wysokie maksima w zakresie porów małych i średnich. Jednocześnie całkowita objętość porów jest wysoka (tabela 6.3) i wynosi  $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ , a ich powierzchnia wewnętrzna przekracza  $45 \text{ m}^2/\text{g}$ .



Rys. 6.6. Zależność udziału procentowego porów w funkcji ich promienia dla włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym

Analogicznie, jak w przypadku opisanych wyżej rodzajów włókien, zachowany jest dwumodalny charakter krzywej rozkładu rozmiarów porów. Niższą wartość sorpcji wilgoci przy 100% RH, wynoszącą około 10,2%, wykazują włókna zawierające 3% nanododatku, dla których maksima na krzywych rozkładu rozmiarów porów w zakresie porów małych są również niższe (rys. 6.6), a udziały procentowe tych porów nie przekraczają 27% (tabela 6.6). Ze znaczącym udziałem

porów z końcowego zakresu porów średnich i dużych w wytworzonej strukturze związane są relatywnie wysokie wartości retencji wody: 63-66%.

Tabela 6.6. Charakterystyka struktury porowatej włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowany oktadecyloaminą

Symbol próbki	Udział MMT w roztworze przedzalniczym [%]	Wyciąg filierowy [%]	Udział procentowy porów [%]			
			małe 4-15 [nm]	średnie 15-150 [nm]	duże 150-750 [nm]	b. duże 750-7500 [nm]
M 156/1	1	-20	34,86	48,49	12,13	4,55
M 156/4		+25	21,83	40,00	24,55	13,64
M 142/8	3	-20	23,66	61,84	10,76	3,76
M 142/3		+25	27,07	46,78	16,97	9,17
M 155/1	5	-20	46,00	32,00	10,00	12,00
M 155/4		+25	10,68	47,74	34,27	7,31

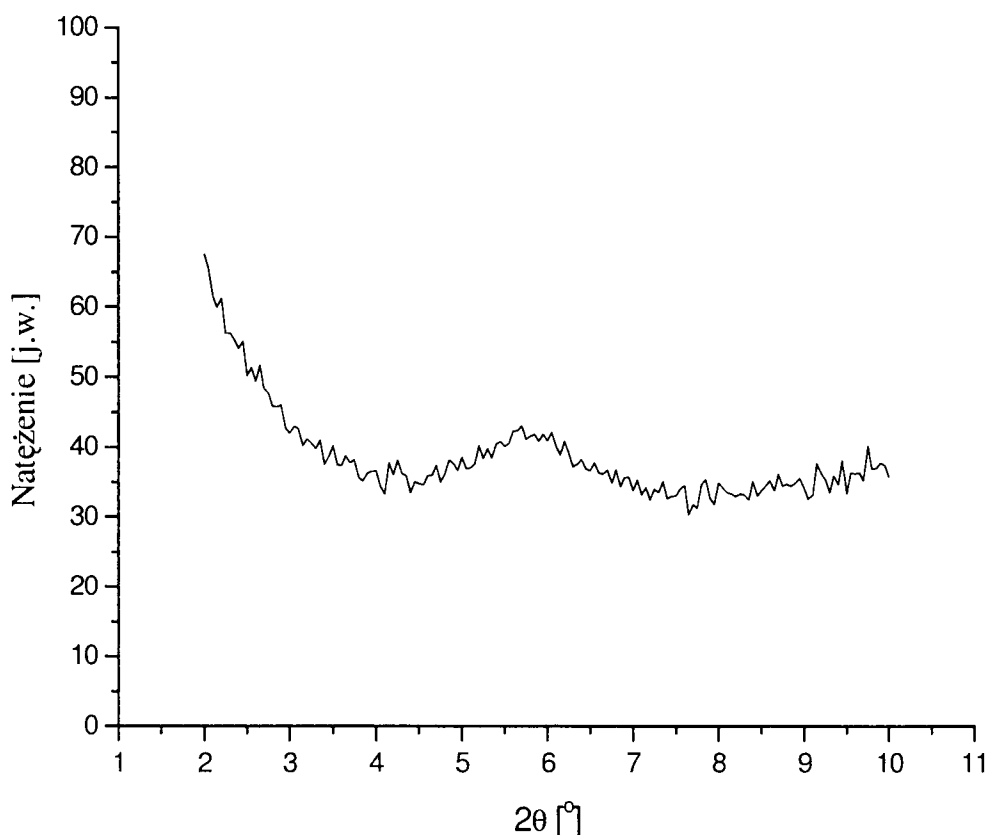
Podobnie jak dla włókien zawierających Nanomer PGW i MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym, najwyższą wartością zarówno sorpcji wilgoci w 100% RH, jak i retencji wody odznaczają się włókna zawierające 5% MMT modyfikowanego oktadecyloaminą i formowane przy dodatnim wyciągu filierowym.

Wartości sorpcji wilgoci w 65% RH dla włókien zawierających różne rodzaje MMT uzależnione są od rodzaju modyfikatora MMT. Porównywalną sorpcją, na poziomie 5-7%, charakteryzują się włókna zawierające Nanomer PGW oraz MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym (tabele 6.1 i 6.2). Niższe wartości tego wskaźnika: 4,1-4,9%, dla włókien zawierających MMT modyfikowany oktadecyloaminą (tabela 6.3), związane są z brakiem w modyfikatorze grup zdolnych do tworzenia mostków wodorowych z cząsteczkami wody.

Włókna z nanokompozytu PIA zawierające MMT modyfikowany oktadecyloaminą, podobnie jak włókna zawierające MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym, zachowują swoje dobre właściwości wytrzymałościowe, nawet przy zwiększonym do 5% udziale wprowadzonego nanododatku. Wytrzymałość właściwa, dla włókien formowanych przy ujemnej wartości wyciągu filierowego, zawiera się w granicach 15,6-13,4 cN/tex i jest najwyższa spośród wszystkich trzech rodzajów włókien z nanokompozytu PIA.

Jednakże na dyfraktogramach WAXS tej trzeciej grupy włókien występują wyraźne refleksy pochodzące od MMT, z czego wynika, że eksfoliacja zachodzi tu w niewielkim zakresie. Refleksy występują przy kącie  $2\theta \approx 5.7^\circ-5.8^\circ$ , co oznacza, że podobnie jak we włóknach zawierających Nanomer PGW, także i w nich zachodzi zjawisko zapadania się galerii w pakietach MMT (rys. 6.7). Jego konsekwencją jest powstawanie klasterów zbudowanych z gęsto upakowanych warstw

glinokrzemianowych. Jak wynika z prawa Bragga, tym razem odległości pomiędzy warstwami są większe i wynoszą około 5.3 Å. Wynika stąd możliwość nieco lepszego powiązania klasterów z matrycą polimerową, niż to ma miejsce we włóknach zawierających Nanomer PGW.



Rys. 6.7. Dyfraktogram dla włókien zawierających 5% MMT modyfikowanego oktadecyloaminą

Nie wydaje się jednak możliwe, aby było to podstawową przyczyną lepszych parametrów wytrzymałościowych tych włókien. Najprawdopodobniej główną przyczyną jest ich bardziej uporządkowana struktura. Strukturę taką udało się wytworzyć dzięki uzyskaniu wyższych deformacji podczas rozciągania (ze względu na plastyfikujące działanie modyfikatora MMT).

Z porównania całkowitej objętości porów w poszczególnych grupach włókien zawierających odpowiednio 1%, 3%, jak i 5% nanododatku wynika, że jest ona najniższa właśnie we włóknach zawierających MMT modyfikowany oktadecyloaminą (tabele 6.1-6.3). Wyjątkiem są tu włókna z 3% dodatkiem MMT modyfikowanego kwasem aminododekanowym. Jednakże w ich przypadku porównanie jest utrudnione ze względu na to, że w odróżnieniu od włókien zawierających MMT modyfikowany oktadecyloaminą, były one wytwarzane bez etapu ultradźwiękowego rozpraszania aglomeratów MMT. W ich przypadku, niższa wytrzymałość przy jednocześnie niskiej porowatości mogła być spowodowana występowaniem dużych skupisk MMT w objętości tworzywa włókna.



Z przeprowadzonej analizy porównawczej wpływu rodzaju MMT wprowadzonego do tworzywa włókien PIA wynika, że biorąc pod uwagę cel badań, jakim jest otrzymywanie włókien o podwyższonej porowatości, jednocześnie wysokich właściwościach sorpcyjnych i wytrzymałościowych, najmniej korzystne jest stosowanie jako nanododatku Nanomeru PGW. Zarówno włókna zawierające MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym, jak i oktadecyloaminą charakteryzują się lepszymi właściwościami wytrzymałościowymi. Zachowują one swoje dobre i odpowiednie do przerobu włókienniczego właściwości wytrzymałościowe, nawet przy zwiększonym do 5% udziale nanododatku. W przypadku włókien zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym, stało się to możliwe dzięki eksfoliacji pakietów MMT na poszczególne warstwy glinokrzemianowe. Należy zwrócić uwagę, że zjawisko to zachodzi tylko w tej grupie włókien. Można więc sądzić, iż jest ono związane z budową chemiczną modyfikatora i jego oddziaływaniem w stosowanym układzie polimer – rozpuszczalnik. Natomiast dobre właściwości wytrzymałościowe włókien zawierających MMT modyfikowany oktadecyloaminą związane są głównie z wytworzeniem bardziej uporządkowanej struktury w wyniku większej podatności na deformacje w etapie rozciągu. Na łatwiejszy przebieg procesów deformacyjnych i możliwości uzyskania wyższych stopni rozciągu pozytywnie wpłynęło także dobre rozdrobnienie aglomeratów MMT spowodowane działaniem ultradźwięków. Zastosowane obniżenie wielkości rozciągu całkowitego dla włókien o 3% udziale tego nanododatku (formowanych przy ujemnej wartości wyciągu filierowego) skutkowało pożądanym wzrostem porowatości i właściwości sorpcyjnych. Włókna te charakteryzują się całkowitą objętością porów powyżej  $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$  i powierzchnią wewnętrzną  $61,3 \text{ m}^2/\text{g}$ , co upoważnia do zakwalifikowania ich do grupy włókien o podwyższonej porowatości. Taka struktura, przy przewadze ilościowej porów średnich, warunkuje ich wysoką retencję wody powyżej 65% i dobre właściwości sorpcyjne. Wytrzymałość właściwa na poziomie  $14,06 \text{ cN/tex}$  jest odpowiednia do przerobu włókienniczego.

## Podsumowanie

- Ze zwiększeniem ilości nanododatku wprowadzonego do tworzywa włóknotwórczego z 1% do 5% związane jest obniżenie właściwości wytrzymałościowych. Jest ono szczególnie duże dla włókien zawierających 5% Nanomeru PGW i dużo mniejsze o około 1-1,5 cN/tex dla pozostałych włókien z nanokompozytu PIA.
- Zwiększeniu ilości wprowadzonego nanododatku towarzyszy tendencja wzrostu całkowitej objętości porów i powierzchni wewnętrznej dla włókien formowanych przy dodatniej wartości wyciągu filierowego. Związane z tym zmiany właściwości sorpcyjnych uzależnione są także od charakteru wytworzonej struktury porowatej.
- Poziom uzyskiwanych sorpcyjnych wskaźników włókien z nanokompozytu PIA uzależniony jest nie tylko od ilości nanododatku, ale także od rodzaju modyfikatora stosowanego do zmiany właściwości hydrofilowych MMT na organofilowe.

- Właściwości wytrzymałościowe włókien z nanokompozytu PIA zależą nie tylko od podatności tworzywa na deformacje w etapie rozciągu, możliwości wytworzenia wiązań drugorzędowych pomiędzy makrocząsteczkami tworzywa a modyfikatorem, ale także od eksfoliacji MMT w tworzywie włóknotwórczym oraz od porowatości włókien.
- Występowanie zjawiska eksfoliacji MMT zależy od budowy chemicznej jego modyfikatora. Zachodzi ono w przypadku stosowania jako modyfikatora MMT kwasu aminododekanowego. Zastosowanie ultradźwiękowego rozpraszania aglomeratów prowadziło do znaczącego wzrostu stopnia eksfoliacji.
- Spośród badanych rodzajów włókien z nanokompozytu PIA, najlepszymi parametrami wytrzymałościowymi (wytrzymałość właściwa na poziomie 14 cN/tex), przy jednocześnie wysokiej porowatości, doskonałych własnościach sorpcyjnych, a w szczególności wysokiej retencji wody (rzędu 65%), charakteryzują się włókna zawierające 3% MMT modyfikowanego oktadecyloaminą.

## 7. WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE I ZAPALNOŚĆ WŁÓKIEN Z NANOKOMPOZYTU PIA

Z budową chemiczną modyfikatora MMT związany jest rodzaj jego oddziaływań z makrocząsteczkami tworzywa. Użycie kwasu aminododekanowego jako modyfikatora MMT umożliwia wytworzenie wiązań drugorzędowych z grupami amidowymi tworzywa. Taka sytuacja nie występuje natomiast w przypadku stosowania jako modyfikatora MMT oktadecyloaminy. Z budową chemiczną modyfikatora związany jest także rodzaj rozproszenia MMT w matrycy polimerowej [112]. We włóknach z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym zachodzi daleko posunięta eksfoliacja pakietów MMT. Natomiast we włóknach zawierających MMT modyfikowany oktadecyloaminą oraz Nanomer PGW występowało zjawisko zmniejszenia się odległości międzywarstwowych. Zjawiska te warunkują oddziaływanie powierzchniowe pomiędzy matrycą polimerową a MMT. Może to także wpływać na grubość pakietów MMT, na których powierzchni dochodzi (podczas kontaktu z płomieniem) do wytworzenia warstewki zwęglonego polimeru. Stanowi ona barierę odcinającą dostęp tlenu oraz ograniczającą utlenianie gazowych produktów rozkładu. Takie barierowe działanie rozproszonego w tworzywie MMT jest efektem dominującym nad zwiększoną powierzchnią wewnętrzną porów i wyższą objętością porów włókien z nanokompozytu PIA. Zostało to stwierdzone podczas porównania właściwości termicznych i zapalności włókien PIA zawierających Nanomer PGW w ilości 3% (w przeliczeniu na polimer) z włóknami PIA bez nanododatku [110].

Zagadnienia te były przedmiotem pracy dotyczącej określenia wpływu rodzaju modyfikatora oraz jego ilości na właściwości termiczne i zapalność włókien z nanokompozytu PIA, rozpatrywanych w aspekcie ich struktury porowatej oraz rodzaju rozproszenia MMT w matrycy polimerowej [115].

Obiektem badań, analogicznie jak w analizie przedstawionej w rozdziale 6 niniejszej monografii, były włókna z nanokompozytu PIA zawierające 1%, 3% oraz 5% (w stosunku do polimeru) różnie modyfikowanych MMT: Nanomeru PGW, MMT modyfikowanego oktadecyloaminą oraz MMT modyfikowanego kwasem aminododekanowym.

Wszystkie rodzaje włókien formowano przy wytypowanej ujemnej oraz dodatniej wartości wyciągu filierowego. Sprzyjało to uzyskiwaniu alternatywnie: podwyższonych właściwości wytrzymałościowych bądź sorpcyjnych włókien. Ich struktura porowata, właściwości sorpcyjne oraz wytrzymałościowe przedstawione są w odpowiednich tabelach rozdziału 6.

Z przedstawionych w pracy [115] wyników analizy termicznej wynika, iż wprowadzenie do tworzywa włóknotwórczego zarówno Nanomeru PGW (w ilości 1%, 3% i 5%), jak też MMT modyfikowanego oktadecyloaminą (w ilości 1% i 3%) generalnie nie powoduje istotnych zmian *temperatury przejścia w stan szklisty* ( $T_g$ ) w porównaniu do włókien PIA nie zawierających MMT. Mieści się ona w granicach 280-290°C w porównaniu do wartości dla włókien PIA (280-286°C) [103].

Niższe wartości  $T_g$ , na poziomie 260-275°C, wykazują włókna zawierające 5% MMT modyfikowanego oktadecyloaminą. Wynika to z braku wzajemnych oddziaływań typu sił Van der Waalsa pomiędzy modyfikatorem a makrocząsteczkami tworzywa. W związku z tym można oczekiwać jego plastyfikującego działania w matrycy polimerowej (temperatura maksymalnej szybkości rozkładu wynosi 350°C), co już wcześniej ujawniło się w etapie rozciągania włókien. Stosowanie kwasu aminododekanowego jako modyfikatora MMT umożliwia wytworzenie wiązań drugorzędowych pomiędzy modyfikatorem MMT a matrycą polimerową. Z tego względu wartości  $T_g$  dla włókien zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym, w zależności od ilości wprowadzonego nanododatku oraz porowatości włókien, kształtują się na nieco wyższym poziomie 285-300°C. Jednocześnie wyższe wartości  $T_g$  uzyskuje się dla włókien formowanych przy ujemnym wyciągu filierowym. Odznaczają się one niższą porowatością i lepszymi właściwościami wytrzymałościowymi. Może to być związane zarówno z większą gęstością upakowania elementów strukturalnych, jak i lepszą orientacją poszczególnych warstw MMT w kierunku osi włókna. Dla włókien zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym, na podstawie badań rentgenograficznych WAXS, stwierdzono bowiem eksfoliację pakietów MMT w tworzywie włóknotwórczym [112], z czym związane jest rozwinięcie powierzchni kontaktu MMT-polimer, a tym samym jego silniejsze związanie z matrycą polimerową.

Dla włókien z nanokompozytu PIA zawierających pozostałe rodzaje MMT nie obserwuje się tak regularnej zależności. W ich przypadku nie występuje eksfoliacja pakietów MMT, ma miejsce natomiast zmniejszenie odległości międzywarstwowych MMT [112], co przy utrudnionym ich porządkowaniu i mniejszej gęstości upakowania elementów strukturalnych tłumaczy ich niższe wartości  $T_g$ .

Zastosowane rodzaje MMT nie spowodowały wzrostu stabilności termicznej badanych włókien z nanokompozytu PIA, określonej wskaźnikami  $T_5$  i  $T_{50}$ , w porównaniu do włókien PIA bez nanododatku [103] (tabela 7.1). Można założyć, iż stabilność termiczna włókien z nanokompozytu PIA zależy zarówno od stabilności termicznej tworzywa włóknotwórczego, jak i stabilności termicznej poszczególnych rodzajów MMT w nim zawartych. Jak to wynika z tabeli 7.2, wskaźniki stabilności termicznej modyfikowanych MMT zależą od budowy chemicznej modyfikatora i są zdecydowanie wyższe w przypadku stosowania jako modyfikatora kwasu aminododekanowego. Wartość tych wskaźników jest jednak zdecydowanie niższa w porównaniu do tworzywa włókien PIA [103].

W tym kontekście wysokie wartości wskaźników  $T_5$  i  $T_{50}$  (na poziomie  $T_5 = 410^\circ\text{C}$  i  $T_{50} = 520^\circ\text{C}$ ) (tabela 7.1) w przypadku włókien zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym wprowadzonym w ilości 3% (w przeliczeniu na polimer) związane są prawdopodobnie z eksfoliacją pakietów MMT i zwiększeniem powierzchni oddziaływania MMT-polimer. Należy podkreślić, iż włókna te formowane przy ujemnej wartości wyciągu filierowego charakteryzowały się niską całkowitą objętością porów rzędu 0,2 cm<sup>3</sup>/g i małą ich powierzchnią wewnętrzną 35 m<sup>2</sup>/g.

Tabela 7.1. Właściwości termiczne włókien z nanokompozytu PIA i z modyfikowanego tworzywa PIA

Symbol próbki	Rodzaj i udział stosowanego montmorylonitu	Z <sub>z</sub> [%]	Z <sub>R</sub> [%]	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>5</sub> [°C]	T <sub>50</sub> [°C]	T <sub>R</sub> [°C]	T <sub>Rmax</sub> [°C]	dm/dt [mm]
M 152/1	Nanomer PGW 1%	6,25	1,3	280	390	500	390	515	28
M 152/4		5	2,6	295	390	515	395	520	26
M 141/5	Nanomer PGW 3%	5	3,7	285	410	510	370	515	14
M 141/2		5,5	2,5	280	370	500	340	495	12
M 153/1	Nanomer PGW 5%	2,5	3,5	280	410	515	375	525	21
M 153/4		2,5	1,2	290	390	515	400	530	26
M 156/1	MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym 1%	5	2,5	295	390	395	370	510	19
M 156/4		3,75	1,3	285	390	500	380	515	27
M 142/10	MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym 3%	3,7	2,5	295	410	520	390	520	10
M 142/1		3	1,6	280	395	505	375	515	12
M 155/1	MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym 5%	6	1,25	290	395	510	390	525	24
M 155/4		5	1,3	300	365	510	410	530	26
M 151/1	MMT modyfikowany oktadecyloaminą 1%	5	1,25	285	410	510	375	515	26
M 151/4		5	2,6	280	385	500	410	515	27
M 149/1	MMT modyfikowany oktadecyloaminą 3%	3,7	1,25	280	375	500	370	520	13
M 149/4		6	1,25	285	355	505	360	520	16
M 154/1	MMT modyfikowany oktadecyloaminą 5%	3,7	1,0	260	390	515	370	525	22
M 154/4		3,75	1,3	275	350	500	415	530	23

Z<sub>z</sub> – udział zaabsorbowanej wody, Z<sub>R</sub> – udział rozpuszczalnika, T<sub>g</sub> – temperatura zeszklenia, T<sub>5</sub>, T<sub>50</sub> – wskaźniki odporności termicznej, T<sub>R</sub> – temperatura początku rozkładu polimeru, T<sub>Rmax</sub> – temperatura maksymalnej prędkości rozkładu polimeru, dm/dt – szybkość rozkładu polimeru.

Na wartość temperatury początku rozkładu tworzywa ( $T_R$ ) wpływ może wywierać zarówno ilość MMT, jak i rodzaj jego modyfikatora oraz porowatość włókien. Ponieważ temperatura, w której rozpoczyna się rozkład włókien z nanokompozytu PIA jest znacznie wyższa od temperatury rozkładu modyfikatorów MMT, wobec tego wpływ rodzaju modyfikatora na jej wartość można wyeliminować. Jak to wykazano w pracy [115], dodatek MMT generalnie zwiększa temperaturę początku rozkładu termicznego włókien z nanokompozytu PIA w porównaniu do włókien niezawierających MMT [103].

Tabela 7.2. Wskaźniki stabilności termicznej dla różnych rodzajów MMT

Rodzaj montmorylonitu	$T_5$ [°C]	$P_{800}$ [%]
Nanomer PGW	70	37,5
MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym	40	32,5
MMT modyfikowany oktadecyloaminą	100	47,5
MMT - Na	40	25

$P_{800}$  – ubytek masy MMT po podgrzaniu do temp. 800°C.

Największą wartością tego wskaźnika charakteryzowały się włókna PIA, zawierające 5% każdego ze stosowanych typów MMT. Jednocześnie włókna te, formowane przy dodatniej wartości wyciągu filierowego, odznaczają się najwyższą z badanych całkowitą objętością porów. Można więc sądzić, iż poprzez wprowadzenie tak dużej ilości nanododatku skompensowany został, w początkowym etapie procesu rozkładu, niekorzystny wpływ porowatości na wartość temperatury  $T_R$ . Na początku rozkładu, mechanizm barierowego działania rozproszonego w tworzywie MMT, polegający na hamowaniu dostępu tlenu zawartego w otoczeniu, a także w systemie porów, wydaje się być skuteczny. W wyniku tego hamowany jest rozkład tworzywa. Natomiast wraz ze wzrostem temperatury i z postępowaniem rozkładu tworzywa dochodzi do „uwalniania” obecnego w porach powietrza, a ilość MMT może nie być wystarczająca do zniwelowania tego efektu. W przypadku włókien o 1% zawartości MMT, ich porowatość jest o połowę mniejsza w porównaniu z włóknami zawierającymi 5% MMT (formowane przy dodatnich wartościach wyciągu filierowego). Stąd ich  $T_R$  są jednak nieco niższe, na poziomie 375-410°C, w porównaniu do włókien zawierających 5% MMT (375-415°C), co sugeruje, iż ilość wprowadzonego MMT była zbyt mała.

*Temperatura maksymalnej szybkości rozkładu* ( $T_{Rmax}$ ) wykazuje tendencję wzrostową wraz ze zwiększeniem ilości poszczególnych rodzajów MMT z 1% do 5%. We wszystkich przypadkach (z wyjątkiem próbki o symbolu M 141/2)  $T_{Rmax}$



zawiera się w granicach 510-530°C, przy czym najwyższą wartością  $T_{Rmax}$  wynoszącą 530°C charakteryzują się włókna zawierające 5% MMT. Dla włókien zawierających 3% różnych rodzajów MMT, temperatury  $T_{Rmax}$  są zbliżone i wynoszą 515-520°C. Relacje pomiędzy porowatością włókien, ilością wprowadzonego MMT oraz mechanizmem jego działania barierowego uwiadcniają się także w wartościach szybkości rozkładów poszczególnych rodzajów włókien z nanokompozytu PIA.

Z porównania wartości *szybkości rozkładu włókien* zawierających różne rodzaje MMT, wprowadzane w ilościach 1%, 3% i 5% wynika, iż wyższe szybkości rozkładu obserwowane są dla włókien formowanych przy dodatniej wartości wyciągu filierowego, odznaczających się jednocześnie wyższą porowatością w porównaniu do włókien formowanych przy ujemnej wartości wyciągu filierowego (tabela 7.1). Charakterystyczne jest, iż szybkość rozkładu włókien zawierających stosowane rodzaje MMT w ilości 1% i 5% jest znacznie wyższa w porównaniu do włókien zawierających 3% MMT. Prawdopodobne wydaje się być poniższe wyjaśnienie tego zjawiska.

Można przypuszczać, iż decydujący i przeciwstawny wpływ na szybkość rozkładu tworzywa wywiera ilość MMT oraz całkowita objętość porów. Oczywiście jest, że obecność powietrza w pustych przestrzeniach tworzywa włókna, działać będzie w kierunku zwiększenia szybkości rozkładu tworzywa, a przeciwdziałać temu efektowi będzie obecność w tworzywie MMT. Przy 1% jego zawartości ilość ta jest zbyt mała, aby skompensować niekorzystny wpływ porowatości. Natomiast 5% zawartości MMT towarzyszył prawie dwukrotny wzrost całkowitej objętości porów, przejawiający się szczególnie wyraźnie dla włókien formowanych przy dodatniej wartości wyciągu filierowego. Pomimo zwiększonej ilości MMT nie doszło również w tym przypadku do skompensowania skutków tak wysokiego poziomu porowatości włókien.

Odmierna sytuacja występuje przy wprowadzeniu do włókien MMT w ilości 3%. Dla włókien zawierających wszystkie stosowane rodzaje tej ilości MMT, szybkość rozkładu kształtuje się na znacząco niższym poziomie. Jednocześnie włókna o takiej zawartości MMT charakteryzują się niższą porowatością w porównaniu do włókien zawierających 5% nanododatku. Poziom porowatości (dla włókien formowanych przy dodatniej wartości wyciągu filierowego) jest zbliżony do wartości dla włókien o 1% zawartości MMT. Można przypuszczać, iż w tym przypadku doszło do skompensowania (w wyniku wprowadzenia odpowiedniej ilości MMT) niekorzystnego wpływu porowatości na szybkość rozkładu tworzywa włókien.

Badaniom zapalności poddano tkaniny wykonane z włókien o 3% i 5% zawartości różnie modyfikowanych MMT. Dodatkowo, do badań włączono próbkę tkaniny wykonanej z włókien zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym. Włókna te formowano w optymalnych warunkach (przy ujemnym wyciągu filierowym -20% i obniżonych deformacjach w etapie rozciągu), co sprzyjało uzyskaniu podwyższonej porowatości rzędu 0,41 cm<sup>3</sup>/g, powierzchni wewnętrznej 58,3 m<sup>2</sup>/g i wyższych właściwości sorpcyjnych (odpowiednio sorpcja w 100% RH 17,35%, retencja wody 60,1%), w porównaniu do próbki o symbolu M 142/10.

Zgodnie z przewidywaniami, opartymi na wynikach analizy termicznej, z szybkością rozkładu termicznego włókien związana jest w decydujący sposób ich zapalność. Zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego ogranicza bowiem ilość lotnych produktów destrukcji tworzywa włóknotwórczego przedostających się do płomienia, z których część ulega spalaniu. Tkanina wykonana z włókien o 3% zawartości każdego ze stosowanych rodzajów MMT, dla których wartość  $dm/dt$  zawierała się w granicach 10-13 mm (formowanych przy ujemnym wyciągu filierowym) wykazywała wyraźnie zmniejszoną zapalność w porównaniu do włókien zawierających 5% MMT, dla których szybkość rozkładu tworzywa była dwukrotnie większa (tabela 7.1).

Tkaniny wykonane z włókien z nanokompozytu PIA, o 3% zawartości różnie modyfikowanych MMT, nie ulegają zapaleniu po 7-8 sekundach działania płomienia, przy czym nieco krótszy czas działania płomienia, na poziomie 6 sekund, nie spowodował zapalenia się tkanin wykonanych z włókien zawierających MMT modyfikowany oktadecylomanią oraz tkaniny wykonanej z włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym i formowanych w optymalnych warunkach. Pozostaje to w zgodności z ich wyższą porowatością i powierzchnią wewnętrzną.

Generalnie, czas działania płomienia rzędu 6-8 sekund, po którym tkanina nie ulega zapaleniu, pozwala na zaliczenie wyrobów z włókien z nanokompozytu PIA, zawierających 3% różnie modyfikowanego MMT, do grupy wyrobów trudnozapalnych.

Ze zwiększeniem do 5% ilości wprowadzonego do tworzywa włókien MMT, związane jest jednak skrócenie czasu działania płomienia, po którym próbki nie ulegają zapaleniu do 2-3 sekund. Można więc sądzić, iż pomimo zwiększonej ilości MMT, powstające warstewki zwęglonego polimeru mniej skutecznie hamują transport masy pomiędzy fazą stałą a gazową. Czynnikiem decydującym stała się bowiem zwiększona ilość powietrza zawartego w systemie porów tworzywa, spowodowana znacząco podwyższoną całkowitą objętością porów i powierzchnią wewnętrzną porów w tych włóknach.

Z przedłużeniem czasu działania płomienia do 9-10 sekund wiąże się występowanie zjawiska palenia następczego w czasie 5-11 sekund dla tkaniny wykonanej z włókien o 3% zawartości Nanomeru PGW oraz MMT modyfikowanego kwasem aminododekanowym. W przypadku MMT modyfikowanego oktadecyloaminą czas ten ulega skróceniu do 8 sekund. Charakterystyczne jest, iż zjawisko to nie obejmuje całej szerokości tkaniny, a płomień rozprzestrzenia się dwiema ścieżkami zmierzającymi do jej brzegów. Jest to typowe i analogiczne do powstawania ścieżek w przypadku przenikalności gazów w nanokompozytach polimerowych [7]. Efekt ten wyraźniej występuje dla włókien zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym, w których występuje zjawisko eksfoliacji pakietów MMT. W przypadku tkanin wykonanych z włókien zawierających 5% różnych rodzajów MMT, przedłużenie czasu działania płomienia do 7 sekund powoduje również występowanie palenia następczego.

Generalnie, wpływ rodzaju modyfikatora MMT oraz sposobu jego rozproszenia w tworzywie włóknotwórczym na zapalność włókien jest jednak trudny do określenia ze względu na zbliżone wartości czasu działania płomienia, przy których nie występowało zapalenie tkaniny. Za sugestią korzystnego wpływu eksfoliacji pakietów MMT, w przypadku jego modyfikacji kwasem aminododekanowym, mogą przemawiać dość długie czasy działania płomienia, nie powodujące jeszcze zapalenia tkaniny wykonanej z włókien formowanych w optymalnych warunkach i wykazujących jednocześnie podwyższoną porowatość.

## Podsumowanie

- Temperatura zeszklenia włókien z nanokompozytu PIA uzależniona jest od rodzaju modyfikatora MMT. Z występowaniem wzajemnych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami modyfikatora a makrocząsteczkami polimeru związane jest uzyskiwanie wyższych wartości  $T_g$  włókien zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym. Przy braku tych oddziaływań (MMT modyfikowany oktadecyloaminą), zwiększenie ilości wprowadzonego MMT skutkuje obniżeniem  $T_g$  ze względu na plastyfikujący charakter tego modyfikatora.
- Rozkład termiczny modyfikatora, zachodzący w temperaturze  $\sim 350^\circ\text{C}$ , stanowi przyczynę braku wpływu rodzaju modyfikatora MMT na stabilność termiczną określoną wskaźnikami  $T_5$  i  $T_{50}$  włókien z nanokompozytu PIA.
- Niezależnie od stosowanego wyciągu filierowego i związanych z tym różnic w porowatości, najwyższą temperaturę maksymalnej szybkości rozkładu wykazują włókna z nanokompozytu PIA o 5% zawartości MMT.
- Zawartość MMT we włóknach z nanokompozytu PIA na poziomie 3% umożliwiła skompensowanie niekorzystnego wpływu porowatości na szybkość rozkładu tworzywa.
- Wyniki badań zapalności tkanin wykonanych z włókien z nanokompozytu PIA, zawierających 3% różnie modyfikowanego MMT, pozwoliły na zaliczenie ich do grupy włókien trudnozapalnych.

## 8. OPTIMALIZACJA PROCESU FORMOWANIA WŁÓKIEN Z NANOKOMPOZYTU PIA

W ramach realizacji badań [19, 86] przeprowadzono optymalizację warunków procesu formowania włókien z nanokompozytu PIA, zawierających różne rodzaje MMT. Stosowano komputerowy system wspomaganie eksperymentu, w którym w algorytmie eksperymentu *moduł obliczania parametrów wariacyjnych* znajduje metodą SIMPLEX współczynnik formy kwadratowej najlepiej przybliżającej wynik. Moduł *optymalizacja* pozwala na wybranie funkcji wariacyjnej oraz nałożenia warunków na pozostałe funkcje, dla których znajdowane jest maksimum metodą Monte Carlo.

Komputerowy system wspomaganie eksperymentu został specjalnie opracowany do optymalizacji warunków formowania z uwzględnieniem specyfiki tych procesów [87]. Podstawą modułu *wprowadzenia wyników* były badania wykonane przy zmiennym wyciągu filierowym oraz deformacji w etapie rozciągania, dla włókien z nanokompozytu PIA zawierających Nanomer PGW, bądź MMT, modyfikowany kwasem aminododekanowym lub oktadecyloaminą.

Dla każdego z tych wariantów przeprowadzono serie optymalizacyjne, poszukując maksymalnej wartości wytrzymałości właściwej.

Na podstawie analizy uzyskanych danych komputerowych, precyzujących warunki formowania i ich weryfikacji z uzyskanymi próbami optymalizacyjnymi, wytypowano warunki formowania dla włókien zawierających Nanomer PGW oraz MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym [19] bądź oktadecyloaminą [86].

Stosując różne wartości wyciągu filierowego (co jest proste ze względów technologicznych), można otrzymać alternatywnie dwa typy włókien z nanokompozytu PIA. Dla włókien zawierających Nanomer PGW: wyższą wytrzymałość właściwą, przy nieco niższych właściwościach sorpcyjnych, uzyskuje się stosując wyciąg filierowy na poziomie +25%, natomiast niższą wytrzymałością właściwą, bardzo wysokimi właściwościami sorpcyjnymi odznaczają się włókna formowane przy wyciągu filierowym +50%. Dla włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym, bądź oktadecyloaminą, wyższe właściwości wytrzymałościowe, przy jednocześnie podwyższonej porowatości i dobrych właściwościach sorpcyjnych uzyskuje się prowadząc proces formowania przy ujemnych wartościach wyciągu filierowego rzędu -20%. Stosowanie dodatnich wartości wyciągu filierowego rzędu +25%, umożliwia uzyskanie wyższych właściwości sorpcyjnych, przy wytrzymałości właściwej odpowiedniej do przerobu włókienniczego.

Proces rozciągania powinien być realizowany jednoetapowo, w łagodnych kąpielach o zawartości rozpuszczalnika na poziomie 55%, w temperaturze wynoszącej 70°C.

Oba typy włókien wykazują całkowitą objętość porów powyżej 0,4 cm<sup>3</sup>/g i całkowitą powierzchnię wewnętrzną wyższą od 54 m<sup>2</sup>/g, przy sorpcji wilgoci w 100% RH rzędu 11-12% i wysokich wartościach retencji wody powyżej 70%. Ich wytrzymałość właściwa kształtuje się na poziomie 11,4–12 cN/tex.

## 9. PODSUMOWANIE BADAŃ NAD OTRZYMYWANIEM WŁÓKIEN Z NANOKOMPOZYTU PIA

Dotychczasowe badania nad otrzymywaniem włókien z nanokompozytu PIA upoważniają do określenia współzależności pomiędzy charakterystyką roztworu przedzalniczego, warunkami procesu formowania a strukturą i właściwościami uzyskanych włókien.

1. Od charakterystyki kopolimeru blokowego PIA, jego lepkości istotnej indeksu polimolekularności, i stężenia roztworu, w podstawowym stopniu uzależnione są właściwości reologiczne roztworów przedzalniczych. Dodatkowy wpływ na wartości parametrów reologicznych  $n$  i  $k$  wywiera obecność w roztworze ceramicznego nanododatku - montmorylonitu. Parametry te muszą się zawierać w takich granicach, aby przy odpowiednio wysokiej zawartości nanokompozytu w roztworze przedzalniczym (wpływającej na właściwości wytrzymałościowe włókien) lepkość dynamiczna pozorna była na poziomie umożliwiającym ich dobrą przerobowość metodą z roztworu na mokro. Wszystkie te czynniki warunkują zakres zmian parametrów procesu zestalania włókien, wytworzoną w tym etapie strukturę, od której z kolei uzależniona jest podatność na procesy deformacyjne podczas rozciągu, struktura końcowych włókien oraz ich właściwości wytrzymałościowe i sorpcyjne. Występowanie powyższych współzależności stanowi o złożoności procesu formowania, przy czym dodatkowym czynnikiem jest stwierdzony, przeciwny wpływ zmian jednego z podstawowych parametrów procesowych – wyciągu filierowego i deformacji w etapie rozciągu na właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe włókien. Uzyskanie włókien z nanokompozytu PIA, spełniających oprócz ich podstawowej cechy – wysokiej termoodporności i barierowości na działanie płomienia – warunek podwyższonych właściwości sorpcyjnych, przy jednocześnie dobrej wytrzymałości na poziomie zapewniającym ich przerobowość technikami włókienniczymi, wymagało odpowiedniego doboru parametrów procesowych na wszystkich etapach ich wytwarzania.
2. Technologiczne aspekty wytwarzania włókien z nanokompozytu w poszczególnych etapach są następujące:

- **Proces syntezy polimeru**

Opracowany proces syntezy polimeru dla modyfikowanego PIA [97] nie wymagał korekty parametrów, ze względu na wprowadzenie montmorylonitu do roztworu poreakcyjnego, po zakończeniu etapu syntezy. Nie było bowiem możliwe uzyskanie nanokompozytu PIA o budowie interkalatu w wyniku stopniowego wzrostu makrocząsteczek PIA w przestrzeniach międzywarstwowych MMT.

W ustalonych warunkach reakcji: czasu i temperatury poszczególnych etapów syntezy, przy wyznaczonych w ramach pracy [18] stosunkach poszczególnych reagentów, lepkość istotna poliimidoamidu o budowie kopolimeru blokowego zawierała się w granicach 1,3-1,6 dl/g.

- **Etap wprowadzania montmorylonitu**

Ponieważ montmorylonit dodawany był do roztworu poreakcyjnego w postaci zawiesiny w rozpuszczalniku, ilość rozpuszczalnika korygowana jest tak, aby przy stężeniu roztworu przedziałniczego nanokompozytu na poziomie około 20%, lepkość dynamiczna pozorna zawierała się w granicach 30-50 Pas. Temperatura wprowadzania zawiesiny MMT w NMP, została ustalona na poziomie 60°C, a czas homogenizacji powinien wynosić 30-60 minut. Przed wprowadzeniem do roztworu poreakcyjnego celowe jest poddawanie zawiesiny MMT działaniu ultradźwięków, bowiem zapobiega to aglomeryzacji nanododatku.

- **Proces formowania włókien z nanokompozytu PIA**

*W etapie zestalania* proces formowania włókien z nanokompozytu PIA nie wymagał zmiany parametrów procesowych, takich jak temperatura i zawartość rozpuszczalnika w kąpieli zestalającej, w porównaniu do włókien bez nanododatku. Zgodnie z przyjętym założeniem dotyczącym uzyskiwania włókien o podwyższonych właściwościach wytrzymałościowych i sorpcyjnych, proces zestalania należy realizować w łagodnych warunkach, sprzyjających jego przebiegowi według mechanizmu dyfuzyjnego. Optymalizacji podlegał podstawowy parametr procesowy: wartość wyciągu filierowego i związana z tym wielkość deformacji w etapie rozciągu.

*W etapie rozciągu* proces powinien być prowadzony w kąpieli plastyfikacyjnej o podwyższonej zawartości rozpuszczalnika w temperaturze 70°C. Przy sztywnej budowie makrocząsteczki tworzywa, zwiększona w takich warunkach ruchliwość molekularna ułatwia przebieg procesów deformacyjnych i umożliwia uzyskanie wyższych stopni rozciągu. Optymalizacji podlegała wielkość deformacji w tym etapie, uzależniona od wartości stosowanego wyciągu filierowego.

- **Układ technologiczny procesu rozciągu**

Stosowanie dwuetapowego procesu rozciągania z drugim etapem prowadzonym w przegrzanej parze wodnej nie jest konieczne, gdyż nie powoduje znaczącego podwyższenia wytrzymałościowych właściwości włókien.

Uzyskanie wytrzymałości na poziomie 30 cN/tex, zgodnie z danymi literaturowymi [100], wymaga natomiast stosowania rozciągu termicznego w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia  $T_g = 283^\circ\text{C}$ , w atmosferze gazu obojętnego. Nie jest to konieczne dla włókien przeznaczonych na włókna odcinkowe (do wytwarzania przędzy do zastosowań dziewiarskich i tkackich).

3. W oparciu o przeprowadzoną analizę porównawczą wpływu ilości MMT oraz rodzaju jego modyfikatora na strukturę i właściwości włókien z nanokompozytu PIA, można przyjąć, że właściwa ilość nanododatku wynosi 3% (w stosunku do polimeru). Wprowadzeniu większych ilości MMT na poziomie 5%, przy wzroście właściwości sorpcyjnych, towarzyszy obniżenie wytrzymałości właściwej włókien. Jest ono znaczące dla włókien zawierających Nanomer PGW, a poziom 5 cN/tex praktycznie jest zbyt niski do ich właściwego przerobu włókienniczego. Dla włókien zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym bądź oktadecyloaminą poziom wytrzymałości 11 cN/tex, przy 5% jego zawartości jest



jeszcze wystarczający do przerobu włókienniczego. Ze względu na jednocześnie bardzo dobre właściwości sorpcyjne, a w szczególności retencję wody na poziomie 83%, wprowadzenie takiej ilości nanododatku może stanowić wariant alternatywny wytwarzania tych włókien.

4. Przyjmując jako podstawowe kryterium występowanie zjawiska eksfoliacji pakietów MMT w tworzywie włóknotwórczym oraz związaną z tym możliwość uzyskiwania dobrej wytrzymałości na poziomie do 14 cN/tex, przy jednocześnie podwyższonych właściwościach sorpcyjnych można uznać, iż optymalnym modyfikatorem MMT jest kwas aminododekanowy. Eksfoliacja pakietów MMT oraz możliwości wytworzenia wiązań drugorzędowych pomiędzy modyfikatorem a makrocząsteczkami tworzywa, skompensowały bowiem niekorzystny wpływ obecności nanododatku na przebieg procesów deformacyjnych i wytrzymałość właściwą włókien. Przy braku daleko posuniętej eksfoliacji – w przypadku stosowania oktadecyloaminy jako modyfikatora MMT – z jego plastyfikującym działaniem związana jest możliwość uzyskiwania podwyższonych deformacji w etapie rozciągu. Skutkuje to otrzymywaniem zbliżonych właściwości wytrzymałościowych w porównaniu do włókien zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym, przy jednocześnie nieco gorszych właściwościach sorpcyjnych.
5. W oparciu o przeprowadzony (przy zastosowaniu komputerowego systemu wspomaganie eksperymentu) proces optymalizacji, z uwzględnieniem wyników badań zawartych w analizach porównawczych, wytypowano optymalne warunki formowania włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym bądź oktadecyloaminą [19, 86]. Sprowadzają się one, zgodnie z założeniem, do prowadzenia procesu zestalania w łagodnych kąpielach o podwyższonej zawartości rozpuszczalnika (NMP), w niskiej temperaturze, przy ujemnej wartości wyciągu filierowego. Warunkuje to przebieg zestalania według mechanizmu dyfuzyjnego i wytworzenie struktury drobno-porowatej o podwyższonej do poziomu 0,4-0,5 cm<sup>3</sup>/g całkowitej objętości porów i całkowitej powierzchni wewnętrznej porów dochodzącej do 61 m<sup>2</sup>/g. Proces rozciągu powinien być realizowany jednoetapowo, w warunkach podwyższonej ruchliwości molekularnej, związanej ze stosowaniem kąpiel i plastyfikującej o zawartości NMP, analogicznej jak w kąpeli zestalającej, przy podwyższonej do 70°C temperaturze. Wielkość rozciągu plastyfikacyjnego powinna być niższa od wartości maksymalnej, stanowiąc jednak nie mniej niż 90% tej wartości.
6. Formowane w optymalnych warunkach włókna z nanokompozytu PIA mają cechy włókien wielofunkcyjnych. Łączą bowiem w sposób unikatowy podwyższoną porowatość i związane z tym dobre właściwości sorpcyjne (sorpcja wilgoci przy 100% RH rzędu 10-17%, retencja wody co najmniej 60%) z wysoką odpornością termiczną, barierowością na działanie płomienia i obniżoną zapalnością, przy wytrzymałości właściwej 13–14 cN/tex (odpowiedniej do przerobu włókienniczego). Ich właściwości sorpcyjne (porównywalne z włóknami wiskozowymi) powinny zapewnić wysoki komfort użytkowania odzieży

ochronnej, tzw. pierwszego kontaktu z płomieniem, wykonanej z takich włókien. Dobra przerobowość na tkaniny (o splocie płóciennym, przy wytrzymałości wzdłuż osnowy 87,3 daN/5cm) predysponuje je także do zastosowań technicznych na wyroby, w których wymagana jest barierowość na działanie strumienia ciepłego i płomienia.

7. Z wprowadzeniem MMT do tworzywa włóknotwórczego wiązało się zmniejszenie zapalności tkanin wykonanych z tych włókien, przy zbliżonych wskaźnikach stabilności termicznej  $T_{50}$  na poziomie 520°C w porównaniu do tkanin z PIA bez nanododatku. Zniwelowany został w ten sposób niekorzystny efekt wpływu podwyższonej porowatości włókien na zapalność wykonanych z nich wyrobów.

## 10. WŁÓKNA Z NANOKOMPOZYTU PAN Z UDZIAŁEM MMT

Włókna z nanokompozytu PAN, zawierające MMT, stanowią jedną z grup włókien prekursorowych, których warunki wytwarzania przedstawiono w pracach [51, 116]. Te nowej generacji włókna z nanokompozytu PAN przeznaczone są do otrzymywania włókien węglowych wykazujących właściwości osteoproduktywne i osteokonduktywne, ze względu na obecność (wprowadzanych w etapie wytwarzania prekursora) takich pierwiastków, jak magnez i krzem. Z uwagi na przewidziane zastosowanie medyczne włókien węglowych, powinny one wykazywać podwyższoną porowatość sprzyjającą adhezji i procesom wzrostu komórkowego. Wiąże się to z koniecznością uzyskania włókien prekursorowych charakteryzujących się wytrzymałością na poziomie właściwym do procesu karbonizacji oraz odpowiednią strukturą porowatą, o podwyższonej całkowitej objętości porów i ich powierzchni wewnętrznej. Wymaga to tak ukierunkowanego sterowania parametrami procesowymi ich wytwarzania, aby możliwe było uzyskanie kompromisu pomiędzy przeciwstawnym wpływem podstawowych parametrów procesu formowania na strukturę porowatą i właściwości wytrzymałościowe włókien z nanokompozytu PAN.

Rozwiązanie tych problemów skutkowało opracowaniem warunków wytwarzania tego typu włókien. Stanowiło to podstawowy aspekt technologiczny pracy [51], której jednoczesnym efektem poznawczym było sprecyzowanie ogólnej zasady wytwarzania prekursorowych włókien PAN, zawierających ceramiczne nanododatki, łączących w sposób unikatowy podwyższoną porowatość z wytrzymałością właściwą, na poziomie odpowiednim do procesu karbonizacji. Zarówno wyniki badań nad otrzymywaniem prekursorowych włókien zawierających inne ceramiczne nanododatki, jak i ogólna zasada ich wytwarzania przedstawione zostaną w drugiej części monografii.

Podczas badań nad otrzymywaniem prekursorowych włókien z nanokompozytu PAN zawierających MMT, przyjęto hipotezę, iż obecność jego pakietów, bądź poszczególnych warstw w zestalającej się strudze, stanowić będzie przeszkodę powodującą spowolnienie przebiegu procesów dyfuzyjnych. Związany z tym będzie charakter struktury wytworzonej po etapie zestalania oraz jej podatność na procesy deformacyjne w trakcie rozciągu plastyfikacyjnego. Jednocześnie zakładano, iż uzyskanie założonej struktury porowatej włókien będzie możliwe w wyniku zmiany mechanizmu zestalania z dyfuzyjnego (typowego dla włókien wysokowytrzymałych) w kierunku kroplowego (charakterystycznego dla włókien wysokoporowatych). Ta zmiana mechanizmu zestalania będzie efektem „zaostrenia” warunków zestalania w łagodnych kąpielach (o wysokiej zawartości rozpuszczalnika) poprzez podwyższenie ich temperatury. Temperatura kąpeli koagulacyjnej, oprócz występującej w kąpeli różnicy stężeń (rozpuszczalnik – nierozpuszczalnik), jest podstawowym parametrem, od którego zależy szybkość procesów wymiany masy. Uzyskanie włókien o założonej strukturze porowatej wymagało więc ustalenia granicy „zaostrenia” procesu zestalania w łagodnych kąpielach koagulacyjnych.

Z dokonanej w pracy [51, 116] analizy wpływu temperatury kąpieli koagulacyjnej na strukturę porowatą (tabela 10.1) wynika, iż dla włókien zawierających MMT (Nanomer PGW) formowanych przy wartości 0% wyciągu filierowego, ze wzrostem temperatury kąpieli zestalającej od 15 do 35°C związane jest podwyższenie całkowitej objętości porów z poziomu 0,18 cm<sup>3</sup>/g do 0,34 cm<sup>3</sup>/g oraz powierzchni wewnętrznej porów do poziomu 60,39 m<sup>2</sup>/g [117]. Najwyższe wartości obu tych parametrów strukturalnych wykazują włókna zestalane w krańcowo ostrych warunkach (w kąpieli o temp. 35°C). Jednocześnie, w całym stosowanym zakresie zmian temperatury kąpieli zestalającej, uzyskuje się włókna odznaczające się drobnoporowatym charakterem struktury o przewadze ilościowej porów małych i średnich. Począwszy od temperatury 20°C, obserwuje się sukcesywny wzrost łącznego udziału, w wytworzonej strukturze, porów małych i średnich, który dla włókien zestalanych w temperaturze 35°C dochodzi do 73%. Świadczy to o pogłębianiu się drobnoporowatego charakteru struktury. Podobne zjawisko występuje w przypadku włókien formowanych przy zastosowaniu dodatniego wyciągu filierowego rzędu +10%. Dla włókien z nanokompozytu PAN, formowanych przy tej wartości wyciągu filierowego, zaznacza się również wzrost całkowitej objętości porów i ich powierzchni wewnętrznej, występujący wraz ze wzrostem temperatury kąpieli zestalającej (tabela 10.2).

Tabela 10.1. Charakterystyka struktury porowatej zawierających montmorylonit włókien PAN formowanych przy wyciągu filierowym 0%

Symbol próbki	Temp. k.k. [°C]	Roziąg całkowity [%]	Całkowita objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Powierzchnia wewnętrzna porów [m <sup>2</sup> /g]	Udział procentowy porów [nm]			
					małe 4-15 [nm]	średnie 15-150 [nm]	duże 150-750 [nm]	b.duże 750-7500 [nm]
PM 6	15	422,14	0,18	35,35	51,10	24,44	6,67	17,78
PM 8	20	391,30	0,30	34,55	34,24	31,62	16,71	17,43
PM 11	25	501,28	0,20	35,80	34,09	34,09	18,18	13,65
PM 13	30	420,04	0,21	46,43	43,39	30,19	7,55	7,55
PM 16	35	427,91	0,34	60,39	43,25	29,73	18,92	8,10

Poziom obu tych wskaźników strukturalnych jest analogiczny jak w przypadku włókien formowanych przy wartości wyciągu filierowego 0%.

Dokładna analiza struktury porowatej oraz szczegółowa interpretacja charakteru krzywych rozkładu porów w funkcji ich promienia, wraz z powiązaniem z właściwościami sorpcyjnymi, zawarta jest w pracy [51, 116]. Wiadomo również [87], iż właściwości sorpcyjne uzależnione są nie tylko od struktury porowatej wykształconej w etapie zestalania, ale także od elastyczności i grubości narastającej warstwy zewnętrznej „skórki”, zaopatrzonej w system kanalików umożliwiających transport wilgoci do porowatego wnętrza. Ze wzrostem temperatury kąpieli koagulacyjnej skórka (powstająca w wyniku kontaktu z kąpielą zestalającą) staje się bardziej

elastyczna i mniej zwarta. Jednocześnie maleje (jak to stwierdzono w pracy [87] w przypadku włókien wysokoporowatych) jej udział w polu powierzchni przekroju poprzecznego.

Tabela 10.2. Charakterystyka struktury porowatej zawierających montmorylonit włókien PAN formowanych przy wyciągu filierowym 10% oraz włókien PAN bez nanododatku (próbka PW 2)

Symbol próbki	Temp. k.k. [°C]	Roziąg całkowity [%]	Całkowita objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Powierzchnia wewnętrzna porów [m <sup>2</sup> /g]	Udział procentowy porów [nm]			
					małe 4-15 [nm]	średnie 15-150 [nm]	duże 150-750 [nm]	b.duże 750-7500 [nm]
PM 7	15	453,42	0,12	28,00	53,34	13,33	9,99	23,33
PM 9	20	484,73	0,16	21,78	31,79	19,52	21,95	26,83
PM 10	25	437,35	0,21	35,41	35,48	17,36	20,45	26,71
PM 14	30	380,95	0,26	43,22	43,69	28,98	12,23	15,10
PM 17	35	379,90	0,34	63,90	47,06	30,59	16,47	5,88
PW 2	25	437,35	0,39	33,86	20,22	8,99	22,48	48,31

Od orientacji elementów strukturalnych w warstwie zewnętrznej (skórcie), jej zwartości i grubości uzależnione są także właściwości wytrzymałościowe włókien. Podstawowym parametrem technologicznym, wpływającym na wartość tego wskaźnika jest wielkość deformacji w trakcie procesu rozciągu. Od wielkości możliwej do osiągnięcia deformacji w etapie rozciągu uzależnione są uzyskane właściwości wytrzymałościowe włókien. Wskaźnik ten wykazuje jednak w funkcji temperatury kąpieli zestalającej występowanie charakterystycznego maksimum (tabela 10.3). Najwyższą wytrzymałość na poziomie 19 cN/tex wykazują włókna formowane przy 0% wyciągu filierowego i zestalane w kąpieli koagulacyjnej o temperaturze 25°C.

Natomiast przy zastosowaniu dodatniego wyciągu filierowego (+10%), najwyższą wartością wytrzymałości właściwej na poziomie 18 cN/tex odznaczają się włókna zestalane w temperaturze 20°C (tabela 10.4). W obu przypadkach "zaostwienie" warunków zestalania w wyniku podwyższenia temperatury kąpieli koagulacyjnej do 35°C powoduje obniżenie wytrzymałości właściwej do poziomu 16 cN/tex. Poziom ten można uznać za graniczną wartość wytrzymałości włókien prekursorowych, a temperaturę 35°C za warunek brzegowy "zaostwienia" łagodnych kąpieli koagulacyjnych. Całkowita objętość porów włókien zestalanych w tej temperaturze (niezależnie od stosowanego wyciągu filierowego) wynosi 0,34 cm<sup>3</sup>/g, a powierzchnia wewnętrzna porów zawiera się w granicach 60-63 m<sup>2</sup>/g. (tabela 10.3, 10.4).

Tabela 10.3. Właściwości włókien PAN z 3% udziałem montmorylonitu formowane przy wyciągu filierowym 0,0%

Symbol próbki	Temp. k.k. [°C]	Rozciąg całkowity [%]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
PM 6	15	422,14	16,09	7,52
PM 8	20	391,30	15,89	11,12
PM 11	25	501,28	18,97	8,75
PM 13	30	420,04	17,61	8,83
PM 16	35	427,91	15,91	10,03

Tabela 10.4. Właściwości włókien PAN z 3% udziałem montmorylonitu formowane przy wyciągu filierowym 10% oraz włókien bez nanododatku (próbka PW 2)

Symbol próbki	Temp. k.k. [°C]	Rozciąg całkowity [%]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
PM 7	15	453,42	15,75	7,18
PM 9	20	484,73	17,93	7,01
PM 10	25	437,35	16,09	8,62
PM 14	30	380,95	15,82	9,68
PM 17	35	379,90	15,60	10,33
PW 2	25	437,35	40,80	11,02

PW 2 – włókna bez nanododatku.

Poszukując struktury włókien o większej całkowitej objętości porów, postanowiono dla skrajnie "zaostrzonych" warunków zestalania (temperatura kąpieli koagulacyjnej 30°C i 35°C) prowadzić proces formowania przy zastosowaniu bardziej dodatnich wartości wyciągów filierowych (+30% oraz +50%). Sprzyjało to powstawaniu struktury o całkowitej objętości porów dochodzącej do 0,5 cm<sup>3</sup>/g i powierzchni wewnętrznej porów na poziomie 55,09 m<sup>2</sup>/g (tabela 10.5). Jednak wytrzymałość tak formowanych włókien kształtowała się na niższym od założonego poziomie i wynosiła 13,15 cN/tex (próbka PM18), co dyskwalifikuje takie warunki formowania.

Generalnie, jak wykazały przeprowadzone badania, z podwyższeniem temperatury kąpieli zestalającej związany jest wzrost porowatości włókien do poziomu 0,34 cm<sup>3</sup>/g, czemu towarzyszy obniżenie wytrzymałości właściwej do około 16 cN/tex dla włókien formowanych przy nieznacznie dodatnich wartościach wyciągu filierowego. Poziom ten jest jednak niski, co może negatywnie wpływać na właściwości wytrzymałościowe włókien węglowych uzyskanych z takiego prekursora.



Tabela 10.5. Struktura porowata oraz właściwości wytrzymałościowe włókien PAN z 3% udziałem montmorylonitu

Symbol próbki	Temp. k.k. [°C]	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Całkowita objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Całkowita powierzchnia wewnętrzna porów [m <sup>2</sup> /g]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
PM 15	30	+50	282,51	0,39	46,25	17,59	7,26
PM 19	35	+30	385,83	0,32	39,49	16,42	10,09
PM 18	35	+50	299,39	0,50	55,09	13,15	7,37

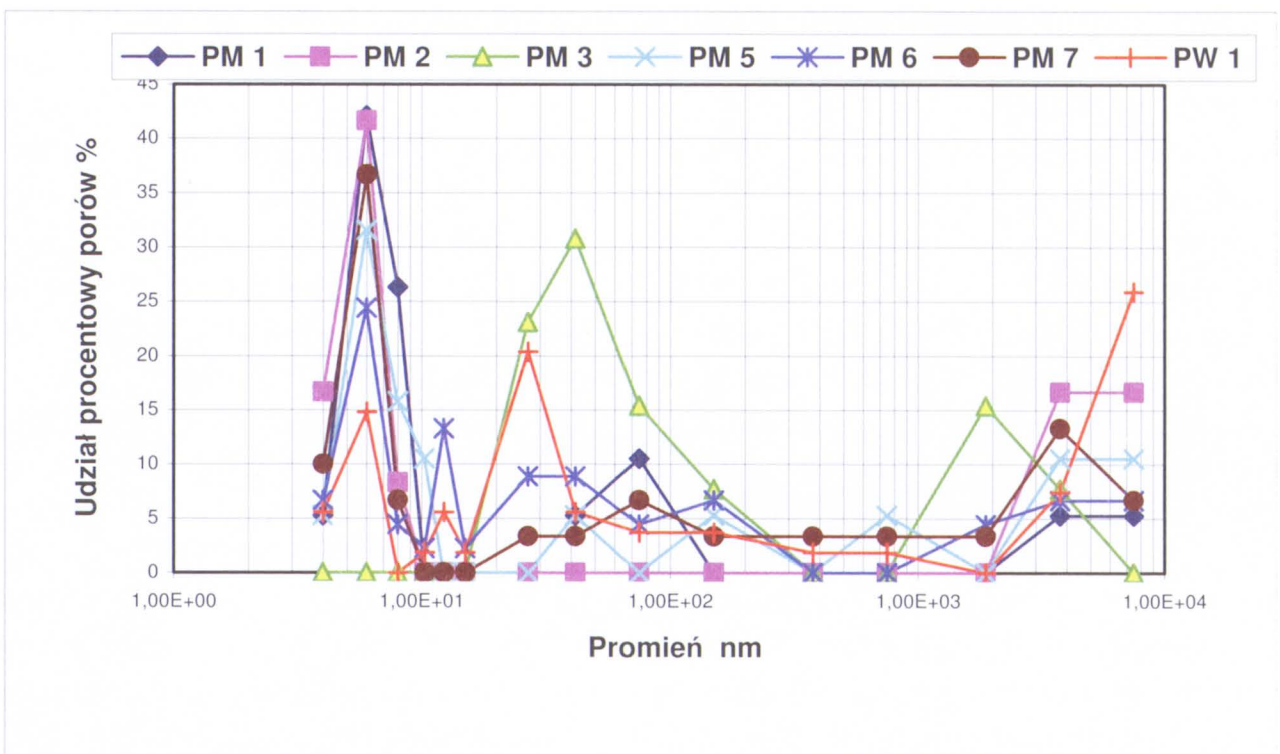
Dążąc do uzyskania wyższej wytrzymałości włókien PAN dla wytypowanych temperatur kąpieli zestalającej 15 i 25°C, proces formowania prowadzono przy zmiennych wartościach wyciągu filierowego. W przypadku łagodnych warunków zestalania (zawartość DMF-u 60% i temp. 15°C) zakres zmian tego parametru rozszerzony był o ujemne wartości, typowe przy otrzymywaniu włókien wysoko-wytrzymałych. Natomiast dla warunków zestalania „zaostrzonych” w wyniku podwyższenia temperatury kąpieli koagulacyjnej do 25°C, zakres zmian wyciągu filierowego rozszerzony był o jego dodatnie wartości – sprzyjające powstawaniu struktury porowatej.

Z analizy struktury porowatej włókien formowanych przy zmiennych wartościach wyciągu filierowego w zakresie od -60% do +10% i zestalanych w łagodnych warunkach (w kąpieli koagulacyjnej o podwyższonej do 60% zawartości rozpuszczalnika, w niskiej temperaturze 15°C) wynika, iż ze zmianą tego parametru w kierunku dodatnich wartości związany jest wzrost całkowitej objętości porów z niskiego poziomu 0,05-0,08 cm<sup>3</sup>/g (typowego dla głęboko ujemnych wartości wyciągu filierowego) do poziomu 0,12-0,18 cm<sup>3</sup>/g, w przypadku stosowania zerowej i dodatniej wartości wyciągu (tabela 10.6). Powierzchnia wewnętrzna porów zmienia się w mniejszym zakresie i dla włókien formowanych przy ujemnej wartości wyciągu filierowego kształtuje się na poziomie 12-22 m<sup>2</sup>/g, a dla otrzymywanych przy stosowaniu wyciągu filierowego „0%” i „+10%” wynosi odpowiednio 35,5 i 28 m<sup>2</sup>/g. Takie wartości powierzchni wewnętrznej porów związane są z drobnoporowatym charakterem wytworzonej struktury. Łączny udział porów małych i średnich we wszystkich przypadkach przekracza bowiem 50% (tabela 10.6), a krzywe rozkładu porów w funkcji ich promienia odznaczają się występowaniem wysokiego maksimum w zakresie porów małych bądź średnich (rys. 10.1) [118].

Od wartości wyciągu filierowego i związanej z tym deformacji w etapie rozcięcia uzależnione są w głównej mierze właściwości wytrzymałościowe włókien. W przypadku włókien z nanokompozytu PAN, czynnikiem decydującym o wartości tego wskaźnika będzie także równoległe ułożenie pakietów, bądź warstw MMT, w kierunku osi włókna oraz rodzaj jego rozproszenia w matrycy polimerowej (występowanie zjawiska eksfoliacji bądź jej brak).

Tabela 10.6. Charakterystyka struktury porowatej zawierających montmorylonit włókien PAN formowanych przy zmiennym wyciągu filierowym w temperaturze kąpieli koagulacyjnej 15°C oraz włókien bez nanododatku (PW 1)

Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Roziąg całkowity [%]	Całkowita obętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Powierzchnia wewnętrzna porów [m <sup>2</sup> /g]	Udział procentowy porów [%]			
					małe 4-15 [nm]	średnie 15-150 [nm]	duże 150-750 [nm]	b.duże 750-7500 [nm]
PM 1	-60	430,87	0,08	21,95	73,69	15,79	0,00	10,52
PM 2	-50	575,09	0,05	14,97	66,67	0,00	0,00	33,33
PM 3	-40	606,63	0,05	12,45	0,00	69,23	7,69	23,07
PM 4	-30	552,65	-----	-----	-----	-----	-----	-----
PM 5	-10	457,09	0,08	17,81	63,16	5,26	10,52	21,06
PM 6	0,0	422,14	0,18	35,35	51,10	24,44	6,67	17,78
PM 7	+10	453,42	0,12	28,00	53,34	13,33	9,99	23,33
PW 1	-40	1054,00	0,24	33,24	27,78	31,48	7,40	33,34



Rys. 10.1. Zależność udziałów procentowych porów w funkcji ich promienia dla włókien zawierających 3% montmorylonitu formowanych przy zmiennym wyciągu filierowym oraz włókien bez nanododatku (PW 1)

Z analizy wpływu wyciągu filierowego na zmiany właściwości wytrzymałościowych włókien z nanokompozytu PAN wynika, iż najwyższe wartości tego wskaźnika uzyskuje się przy wyciągu filierowym wynoszącym – 40% (tabela 10.7). Natomiast najniższe wartości wytrzymałości właściwej wykazują włókna formowane przy krańcowo ujemnej oraz dodatniej wartości wyciągu filierowego. Wiadomo bowiem [87], iż stosowanie dodatnich wartości wyciągu filierowego nie sprzyja uzyskiwaniu

podwyższonych właściwości wytrzymałościowych. Z przekroczeniem ujemnej, granicznej wartości wyciągu filierowego związane jest także obniżenie wytrzymałości właściwej włókien. Zależność wytrzymałości właściwej w funkcji wyciągu filierowego i rozciągu całkowitego ma bowiem przebieg ekstremalny, podobnie jak to stwierdzono w innych badaniach dotyczących włókien z nanokompozytu PAN z udziałem SiO<sub>2</sub> [119].

Prowadzenie zestalania w łagodnych kąpielach, w których szybkość procesu wymiany masy została zwiększona w wyniku podwyższenia ich temperatury do 25°C umożliwia, przy stosowaniu dodatnich wartości wyciągu filierowego, uzyskanie włókien o całkowitej objętości porów dochodzącej do 0,29 cm<sup>3</sup>/g i powierzchni wewnętrznej porów rzędu 29 m<sup>2</sup>/g (próbki PM12 i PM21) (tabela 10.8). Jednak ich wytrzymałość kształtuje się na zbyt niskim poziomie 17-18 cN/tex. Wyższą wytrzymałość rzędu 24,3 cN/tex, przy jednocześnie niższej porowatości, wykazują włókna zestalane w analogicznych warunkach i formowane przy ujemnej wartości wyciągu filierowego rzędu -40%.

Tabela 10.7. Właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe zawierających montmorylonit włókien PAN formowanych przy zmiennym wyciągu filierowym oraz włókien bez nanododatku (PW 1)

Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Sorpcja wilgoci w 100%RH [%]	Retencja wody [%]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
PM 1	-60	430,87	6,20	14,83	16,60	11,27
PM 2	-50	575,09	6,90	14,19	21,50	10,55
PM 3	-40	606,63	6,30	10,95	23,74	11,62
PM 4	-30	552,65	7,58	17,39	19,34	8,99
PM 5	-10	457,09	7,23	18,69	17,64	8,41
PM 6	0,0	422,14	8,02	17,96	16,09	7,52
PM 7	+10	453,42	7,83	18,84	15,75	7,18
PW 1	-40	1054,00	6,34	8,60	47,34	11,51

Tabela 10.8. Właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe zawierających montmorylonit włókien PAN formowanych przy zmiennym wyciągu filierowym i zestalanych w kąpeli koagulacyjnej o temperaturze 25°C

Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Całkowita objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Powierzchnia wewnętrzna [m <sup>2</sup> /g]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
PM 20	-40	632,03	0,21	28,95	24,29	12,37
PM 10	+10	437,35	0,21	35,41	16,09	8,62
PM 12	+30	425,92	0,29	28,76	17,06	7,48
PM 21	+70	427,62	0,23	30,12	18,19	8,47

Z porównania wytrzymałościowych właściwości włókien z nanokompozytu PAN z odpowiednimi wartościami dla włókien niezawierających nanododatku wynika, iż wprowadzenie do tworzywa montmorylonitu spowodowało ponad 50% spadek wytrzymałości właściwej włókien. Tak gwałtowny spadek wartości tego wskaźnika może być związany, oprócz gorszej podatności na deformacje w etapie rozciągania, najprawdopodobniej z występowaniem w tworzywie włókien skupisk pakietów montmorylonitu oraz brakiem, bądź niecałkowitą ich eksfoliacją. Z procesem eksfoliacji MMT w matrycy polimerowej związane jest bowiem uzyskiwanie podwyższonych właściwości wytrzymałościowych nanokompozytów [7]. Wyjaśnienie wpływu rodzaju rozproszenia MMT w tworzywie włóknotwórczym (eksfoliacja bądź interkalacja) na wytrzymałościowe właściwości włókien PAN umożliwiły badania ich struktury nadmolekularnej metodą WAXS, przeprowadzone w pracy [120].

## Podsumowanie

- Z przeprowadzonych badań wynikają poniższe uogólnienia.
- Z podwyższeniem temperatury łagodnych kąpiei koagulacyjnych związany jest wzrost porowatości włókien z nanokompozytu PAN, formowanych przy dodatnich wartościach wyciągu filierowego.
  - Granicę „zaostżenia” warunków zestalania poprzez podwyższenie temperatury kąpiei koagulacyjnej (ze względu na towarzyszący temu efekt spadku właściwości wytrzymałościowych) stanowi temperatura 25°C.
  - Pomimo stosowania łagodnych warunków zestalania, włókna z nanokompozytu PAN, formowane przy ujemnej wartości wyciągu filierowego, charakteryzują się przy niskiej całkowitej objętości porów (poniżej 0,1 cm<sup>3</sup>/g) niższą, od założonego poziomu 25 cN/tex, wartością wytrzymałości właściwej. Spowodowane jest to znacznym obniżeniem podatności tworzywa na procesy reformacyjne w etapie rozciągania, uwarunkowanym obecnością rozproszonego w nim niewłóknotwórczego MMT. Efekt ten może być także związany ze skłonnością nanododatku do aglomeracji.
  - Pośrednio potwierdzona została hipoteza, zgodnie z którą obecność w zestalającej się strudze pakietów bądź pojedynczych warstw MMT, powoduje spowolnienie procesów wymiany masy. Skutkiem tego jest uzyskanie, w przypadku zestalania prowadzonego w typowo łagodnych warunkach i stosowania ujemnych wartości wyciągu filierowego, struktury drobnoporowatej, o niższej całkowitej objętości porów w porównaniu do włókien bez nanododatku. Również efekt "zaostżenia" łagodnych warunków zestalania, w wyniku podwyższenia temperatury kąpiei koagulacyjnej i prowadzenie procesu formowania przy dodatnich wartościach wyciągu filierowego (typowych dla otrzymywania włókien porowatych), jest znacznie mniejszy od spodziewanego.

## 10.1. Wpływ ultradźwiękowego rozpraszania aglomeratów MMT na strukturę i właściwości włókien z nanokompozytu PAN

Skłonność nanododatków do aglomeracji może wywierać wpływ nie tylko na przebieg procesów dyfuzyjnych podczas zestalania, ale także ze względu na mikrometryczne rozmiary płytek MMT może powodować trudności w ich orientowaniu w kierunku osi włókna. W efekcie, występujące w zestalającej się strudze oraz w tworzywie włókien większe skupiska MMT mogą być jedną z przyczyn obniżonych wytrzymałościowych właściwości włókien z nanokompozytu PAN.

Działanie ultradźwięków na zawieszinę MMT w rozpuszczalniku, stosowane podczas sporządzania roztworu przedzalniczego, może prowadzić także do zmiany porowatości uzyskiwanych włókien. Problemów tych dotyczyły prace [51, 121], w których obiektem badań były włókna formowane w warunkach wytypowanych na podstawie wcześniejszych badań, zawierające MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym.

Proces zestalania prowadzono alternatywnie w łagodnych kąpielach o podwyższonej do 60% zawartości rozpuszczalnika w niskiej temperaturze 15°C (wariant I), bądź w takich samych kąpielach, ale w temp. 25°C, z czym związane było niewielkie "zaostrenie" warunków zestalania. Sprzyjało to uzyskiwaniu włókien o wyższych właściwościach wytrzymałościowych bądź o wyższej porowatości. Podobnie ukierunkowany był także zakres zmian wyciągu filierowego, który obejmował zarówno ujemne jego wartości (typowe przy formowaniu włókien wysokowytrzymałościowych), jak i dodatnie, stosowane przy wytwarzaniu włókien wysokoporowatych.

Z analizy struktury porowatej i właściwości wytrzymałościowych włókien zawierających MMT poddany działaniu ultradźwięków wynika (podobnie jak to miało miejsce dla włókien zawierających SiO<sub>2</sub>) [119], iż najwyższe wartości wytrzymałości właściwej uzyskuje się przy stosowaniu ujemnych wartości wyciągu filierowego (tabela 10.9).

Tabela 10.9. Właściwości włókien PAN zawierających nanododatek montmorylonitu poddany ultradźwiękowemu rozpraszaniu

Symbol próbki	Temp. k.k. [°C]	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Całkowita objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Powierzchnia wewnętrzna porów [m <sup>2</sup> /g]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]
PMU 1	15	-40	923,47	0,23	30,80	36,90
PMU 2	15	+10	619,29	0,27	7,03	29,13
PMU 3	25	-40	885,10	0,16	21,10	54,34
PMU 4	25	+10	649,61	0,30	19,34	29,26
PMU 5	25	+30	609,32	0,29	25,67	23,14

\*kąpiel koagulacyjna – 60% DMF-u,

kąpiel plastyfikująca – 50% DMF-u i temperatura 70°C.

Wytrzymałość włókien zestalanych w kąpeli o temperaturze 25°C jest aż o 30 cN/tex wyższa w porównaniu do wytrzymałości włókien formowanych w analogicznych warunkach, ale zawierających MMT nie poddany obróbce ultradźwiękami. Jednocześnie poziom całkowitej objętości porów jest zbliżony i w obu przypadkach jest niższy od 0,2 cm<sup>3</sup>/g. Wysoka wartość wytrzymałości właściwej rzędu 54 cN/tex, uzyskana dla włókien zestalanych w kąpeli o podwyższonej do 25°C temperaturze, związana jest z opisanym już wcześniej wpływem MMT na spowolnienie przebiegu procesów dyfuzyjnych. Można także przypuszczać, iż w tym przypadku eksfoliacja pakietów MMT zachodziła w większym stopniu. Najwyższą porowatością rzędu 0,3 cm<sup>3</sup>/g odznaczają się włókna zestalane w kąpeli o temperaturze 25°C i formowane przy dodatniej wartości wyciągu filierowego (+10%), a powierzchnia wewnętrzna ich porów jest więcej niż dwukrotnie wyższa w porównaniu do włókien zestalanych w temperaturze 15°C. Rząd wielkości porowatości włókien zawierających MMT, poddany działaniu ultradźwięków, jest analogiczny do uzyskiwanego w przypadku włókien zawierających MMT, niepoddawany tej obróbce. Jednak oba rodzaje włókien różnią się wytrzymałością właściwą.

Dla włókien zawierających MMT niepoddany działaniu ultradźwiękowego rozproszenia aglomeratów, wytrzymałość właściwa jest niższa o 8 cN/tex od założonego poziomu 25 cN/tex.

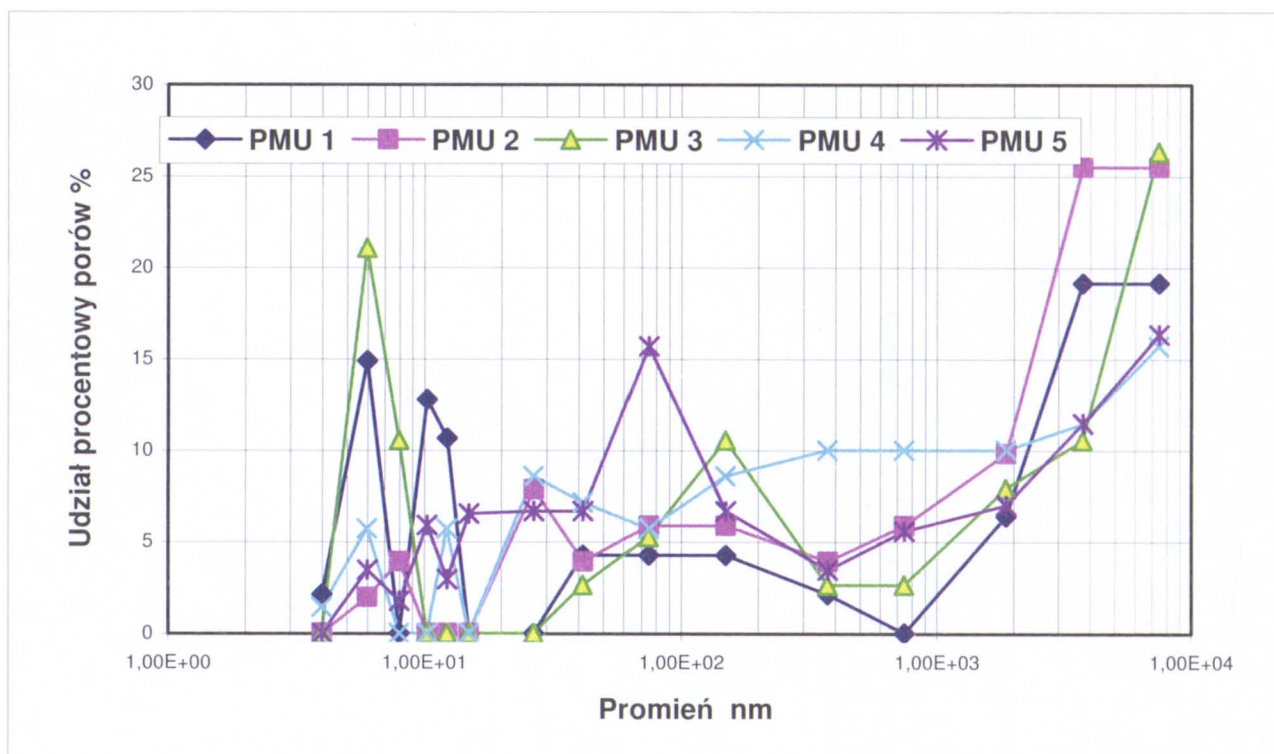
Istotnym efektem stosowania ultradźwiękowego rozbijania aglomeratów MMT była zmiana charakteru struktury porowatej uzyskiwanych włókien. Krzywe rozkładu porów (rys. 10.2) w funkcji ich promienia, odznaczają się występowaniem maksimum o wysokości zróżnicowanej w zależności od stosowanych warunków zestalania i wartości wyciągu filierowego. W zakresie porów bardzo dużych zaznacza się obecność wyraźnego maksimum, co świadczy o strukturze zbliżonej do makroporowatej. Wystąpiło więc zjawisko przebudowy struktury drobno-porowatej, charakterystycznej dla włókien zawierających MMT niepoddany obróbce ultradźwiękami, w kierunku struktury makroporowatej. Z wprowadzeniem do tworzywa włóknotwórczego MMT poddanego procesowi rozpraszania aglomeratów związany jest także wzrost stopnia krystaliczności włókien z nanokompzytu PAN [120]. W porównaniu do włókien niezawierających nanododatku, zachodzi zarówno wzrost stopnia krystaliczności, jak i rozmiarów krystalitów (tabela 10.10). Przy czym uzyskiwane wartości uzależnione są również od parametrów procesu formownia. Zmiana warunków formowania, czyli wyciągu filierowego z wartości ujemnej (-40) i temp. 15°C (sprzyjających otrzymywaniu włókien charakteryzujących się wysokimi właściwościami wytrzymałościowymi rzędu 36,90 cN/tex) w kierunku dodatnich wartości wyciągu filierowego (+10) i wyższej temperatury, powoduje znaczące zmniejszenie stopnia krystaliczności, przy praktycznie zbliżonych rozmiarach krystalitów. Jednocześnie dla włókien tych, na ich dyfraktogramach zaobserwowano zmianę położenia charakterystycznego pikę pochodzącego od montmorylonitu.



Tabela 10.10. Parametry strukturalne i właściwości włókien PAN zawierających MMT oraz włókien PAN bez nanododatku

Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Temperatura k.k. [°C]	Całkowita objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Powierzchnia wewnętrzna porów [m <sup>2</sup> /g]	Rozmiar krystalitów [Å]	Stopień krystaliczności [%]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]
PMU1	-40	923,47	15	0,23	30,80	48,0	55,0	36,90
PMU4	+10	649,61	25	0,30	19,34	49,0	47,0	29,26
PW 1	-40	1054,00	15	0,24	33,24	43,5	46,80	47,34

PMU 1, PMU4 – włókna zawierające 3% MMT w przeliczeniu na masę polimeru,  
 PW1 – włókna bez nanododatku.

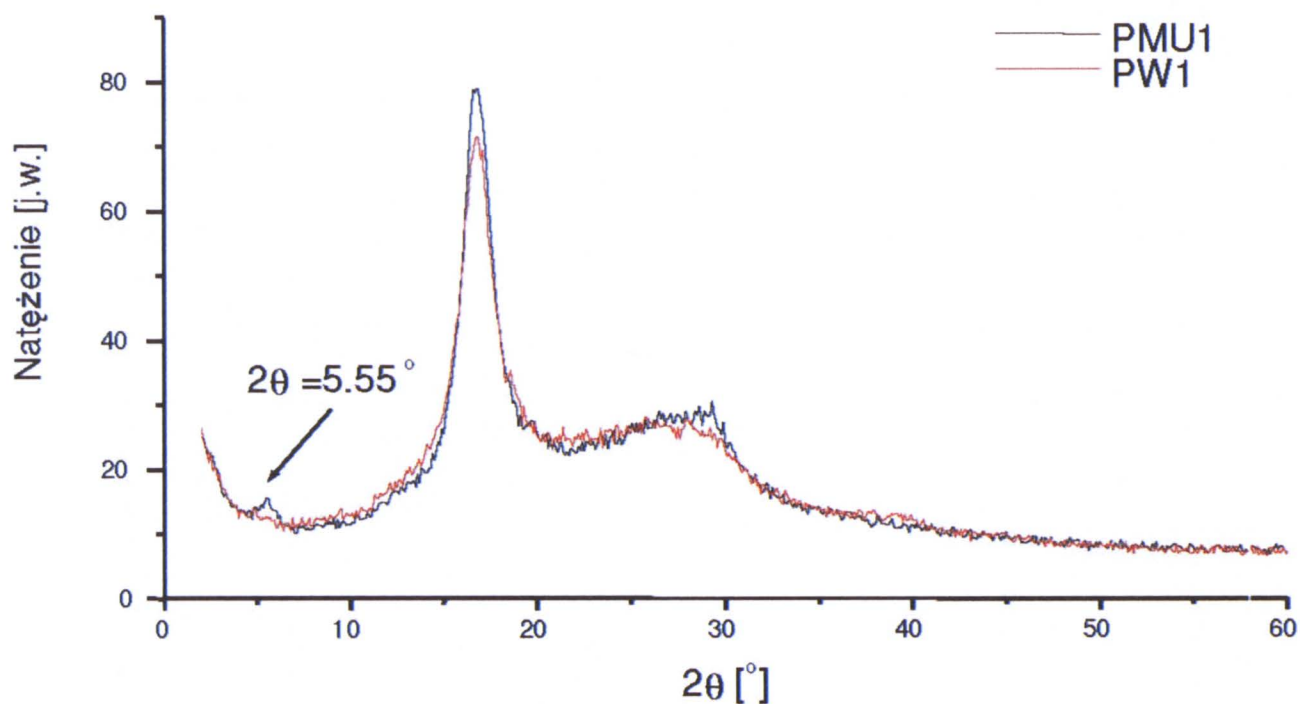


Rys. 10.2. Zależność udziałów procentowych porów w funkcji ich promienia dla włókien zawierających montmorylonit poddany ultradźwiękowemu rozpraszaniu

W czystym MMT pik ten występuje przy kącie  $2\theta$  około  $3,4^\circ$ , natomiast we włóknach PAN zawierających montmorylonit znajduje przy kącie  $2\theta$  około  $5,55^\circ$  (rys. 10.3). Ponadto wysokość tego pik jest wyraźnie mniejsza niż w MMT. Opisane zmiany wskazują, że część pakietów MMT uległa eksfoliacji na poszczególne warstwy, natomiast w tych, które pozostały, wysokość galerii między warstwami glinokrzemianowymi zmalała z  $26 \text{ \AA}$  do około  $15,9 \text{ \AA}$ . Nastąpiło zatem swego rodzaju „zapadnięcie się” struktur warstwowych, co oznacza usunięcie modyfikatora organicznego spomiędzy warstw MMT. Podobne zjawisko, opisane po raz pierwszy dla nanokompozytu PAN w pracy [122], zostało zaobserwowane również w przypadku nanokompozytu PIA z udziałem różnie modyfikowanych MMT [112].

Generalnie, wprowadzenie etapu rozpraszania aglomeratów nanododatku przy użyciu ultradźwięków do procesu wytwarzania włókien prekursorowych, spowodowało zniwelowanie efektu zakłócenia budowy makroskopowej tworzywa włóknotwórczego, związanego z obecnością dużych jego aglomeratów. Dzięki temu nastąpiło zwiększenie podatności tworzywa na deformacje w etapie rozciągu. W rezultacie, otrzymane włókna PAN charakteryzują się wysokimi wartościami wytrzymałości właściwej pomimo tego, że zawierają w swojej budowie różnego rodzaju niewłóknotwórcze nanododatki [120]. Wartość wytrzymałości właściwej uzależniona jest głównie od wyciągu filierowego i rozciągu całkowitego. Przyjmuje ona dla włókien formowanych przy ujemnej jego wartości wyższy poziom  $36,9 \text{ cN/tex}$ , aniżeli dla włókien formowanych przy dodatniej wartości wyciągu filierowego  $29,2 \text{ cN/tex}$ . Taki kierunek zmian tego wskaźnika pozostaje w zgodności z ogólnie przyjętymi zasadami formowania włókien wysokowytrzymałych oraz wysoko-

porowatych [87]. Jednocześnie wzrost wytrzymałości właściwej, zachodzący przy przejściu od dodatnich do ujemnych wartości wyciągu filierowego, jest w pełni skorelowany ze wzrostem stopnia krystaliczności, jaki zachodzi przy takiej zmianie warunków formowania (tabela 10.10). Oznacza to, że większa wytrzymałość włókien formowanych przy ujemnym wyciągu filierowym jest związana nie tylko z mniejszą zawartością porów, ale także z lepszym uporządkowaniem łańcuchów makrocząsteczek w tworzywie włókna, w porównaniu z włóknami formowanymi przy dodatnim wyciągu filierowym.



Rys. 10.3. Dyfraktogramy włókien bez nanododatku oraz włókien z MMT

Dzięki zastosowaniu ultradźwiękowego rozbijania aglomeratów nanododatku, wprowadzanego do tworzywa włókien, doprowadzono do pewnego zbliżenia ich parametrów wytrzymałościowych do poziomu wytrzymałości włókien bez nanododatku, uzyskując jednocześnie znaczny wzrost porowatości.

Niższa o około 10 cN/tex wytrzymałość włókien z nanokompozytu, w porównaniu do włókien bez nanododatku, pomimo ich wyższego stopnia krystaliczności i większych rozmiarów krystalitów, najprawdopodobniej spowodowana jest tym, że eksfoliacja pakietów MMT zachodzi jedynie w ograniczonym stopniu, a jednocześnie występuje wspomniane wcześniej zjawisko "zapadania" się galerii między warstwami glinokrzemianowymi. W rezultacie dochodzi do powstania skupisk, które ze względu na niewielki stosunek powierzchni zewnętrznej do objętości są słabo związane z matrycą polimerową, co w efekcie negatywnie wpływa na wytrzymałość włókien.



## Podsumowanie

- Zastosowanie w procesie wytwarzania włókien z nanokompozytu PAN etapu ultradźwiękowego rozpraszania MMT spowodowało wzrost podatności tworzywa na procesy deformacyjne w etapie rozciągu, w porównaniu do włókien, w których nanododatek nie był poddany takiej operacji.
- Wyższe właściwości wytrzymałościowe włókien, zawierających MMT poddany działaniu ultradźwięków, związane są głównie z lepszą podatnością tworzywa na procesy deformacyjne oraz częściową eksfoliację pakietów MMT. Towarzyszy temu korzystny wzrost stopnia krystaliczności w porównaniu z włóknami nie zawierającymi nanododatku.
- Z zastosowaniem etapu ultradźwiękowego rozpraszania nanododatku związana jest (przy porównywalnej porowatości włókien) zmiana charakteru ich struktury z drobnoporowatej w kierunku makroporowatej.
- Wprowadzenie procesu ultradźwiękowego rozpraszania nanododatku do etapu sporządzania roztworu przędzalniczego, umożliwia uzyskanie włókien łączących cechy podwyższonej porowatości (powyżej  $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) z wytrzymałością właściwą zbliżoną do  $30 \text{ cN/tex}$ .

## 11. OPTYMALIZACJA PROCESU WYTWARZANIA WŁÓKIEN Z NANOKOMPOZYTU PAN

Przeprowadzona, przy zastosowaniu komputerowego systemu wspomaganie eksperymentu, w ramach realizacji pracy [51, 116], optymalizacja procesu formowania doprowadziła do sprecyzowania warunków wytwarzania włókien z nanokompozytu PAN zawierających rozproszony w tworzywie MMT. Włókna te łączą cechy podwyższonej porowatości z wytrzymałością wyższą od przyjętego poziomu 25 cN/tex, spełniając tym samym warunek stawiany prekursorom, przeznaczonym do otrzymywania włókien węglowych do zastosowań medycznych. Generalnie, warunki formowania takich włókien sprowadzają się do prowadzenia procesu zestalania przy dodatniej wartości wyciągu filierowego (+10), w łagodnych kąpielach o podwyższonej do 60% zawartości rozpuszczalnika. Niewielkie zaostrenie warunków zestalania, w wyniku podwyższenia temperatury kąpeli koagulacyjnej do 25°C, skutkowało uzyskaniem porowatości na poziomie 0,30 cm<sup>3</sup>/g. Proces rozciągu realizowany jest dwuetapowo, przy deformacjach zbliżonych do wartości maksymalnych.

Wartość rozciągu całkowitego rzędu 650% oraz częściowa eksfoliacja pakietów MMT (pomimo występowania zjawiska zapadania się galerii), warunkują otrzymywanie włókien z nanokompozytu PAN o wytrzymałości właściwej dochodzącej do 30 cN/tex.

Montmorylonit, wprowadzony do roztworu przędzalniczego w trakcie jego sporządzania, powinien być (w postaci zawiesiny w rozpuszczalniku) poddawany działaniu ultradźwięków.

## 12. PODSUMOWANIE BADAŃ DOTYCZĄCYCH OTRZYMYWANIA WŁÓKIEN Z NANOKOMPOZYTU PAN Z UDZIAŁEM MMT

W oparciu o uzyskane w prezentowanych pracach [51, 116-118, 120] wyniki badań nad otrzymywaniem prekursorowych włókien PAN zawierających MMT oraz na podstawie analizy wpływu podstawowych parametrów procesowych ich wytwarzania na uzyskaną strukturę nadmolekularną, porowatość oraz właściwości wytrzymałościowe można sformułować poniższe uogólnienia.

- Z wprowadzeniem do roztworu przedzalniczego montmorylonitu oraz występującym zjawiskiem częściowej eksfoliacji jego pakietów związane jest zwolnienie szybkości procesów wymiany masy. Powoduje to, iż efekt zaostżenia warunków zestalania (w wyniku podwyższenia temperatury kąpieli koagulacyjnej) jest mniejszy niż w przypadku włókien bez nanododatku. Obecność w zestalającej się strudze pakietów, bądź warstw MMT, wpływa zarówno na charakter struktury wytworzonej po tym etapie procesu, jak i powoduje obniżenie jej podatności na deformacje w etapie rozciagu. Stosowanie ultradźwiękowego rozpraszania aglomeratów MMT działa w kierunku zmniejszenia tego niepożądanego efektu, skutkując wzrostem podatności na procesy deformacyjne. Towarzyszy temu przemiana struktury drobnoporowatej w kierunku makroporowatej.
- Z analizy wpływu podstawowych parametrów procesu formowania oraz obecności MMT w tworzywie na właściwości wytrzymałościowe włókien i ich strukturę porowatą wynikają poniższe spostrzeżenia.
  - Właściwości wytrzymałościowe włókien z nanokompozytu PAN zdeterminowane są podatnością tworzywa na procesy deformacyjne oraz wartością możliwego do uzyskania rozciagu całkowitego. Istotną rolę odgrywa także występujące zjawisko częściowej eksfoliacji pakietów MMT oraz ich orientacja w kierunku osi włókna. Obecność w tworzywie płytek MMT o wymiarach mikrometrycznych oraz niepełna ich orientacja utrudnia zbliżenie makrocząsteczek i połączenie ich wiązaniami drugorzędowymi, co także jest powodem niższej wytrzymałości włókien z nanokompozytu PAN, w porównaniu do wartości uzyskiwanej dla włókien niezawierających nanododatku (formowanych w analogicznych warunkach). Pomimo wyższych stopni krystaliczności włókien z nanokompozytu PAN, negatywny wpływ powyższych czynników na ich właściwości wytrzymałościowe wydaje się być dominujący.
  - Struktura porowata włókien z nanokompozytu PAN uzależniona jest głównie od warunków zestalania. Podstawowymi parametrami, wpływającymi zarówno na wartość całkowitej objętości porów, jak i na charakter wytworzonej struktury porowatej, jest skład kąpieli koagulacyjnej oraz jej temperatura. Stosowanie dodatnich wartości wyciągu filierowego sprzyja



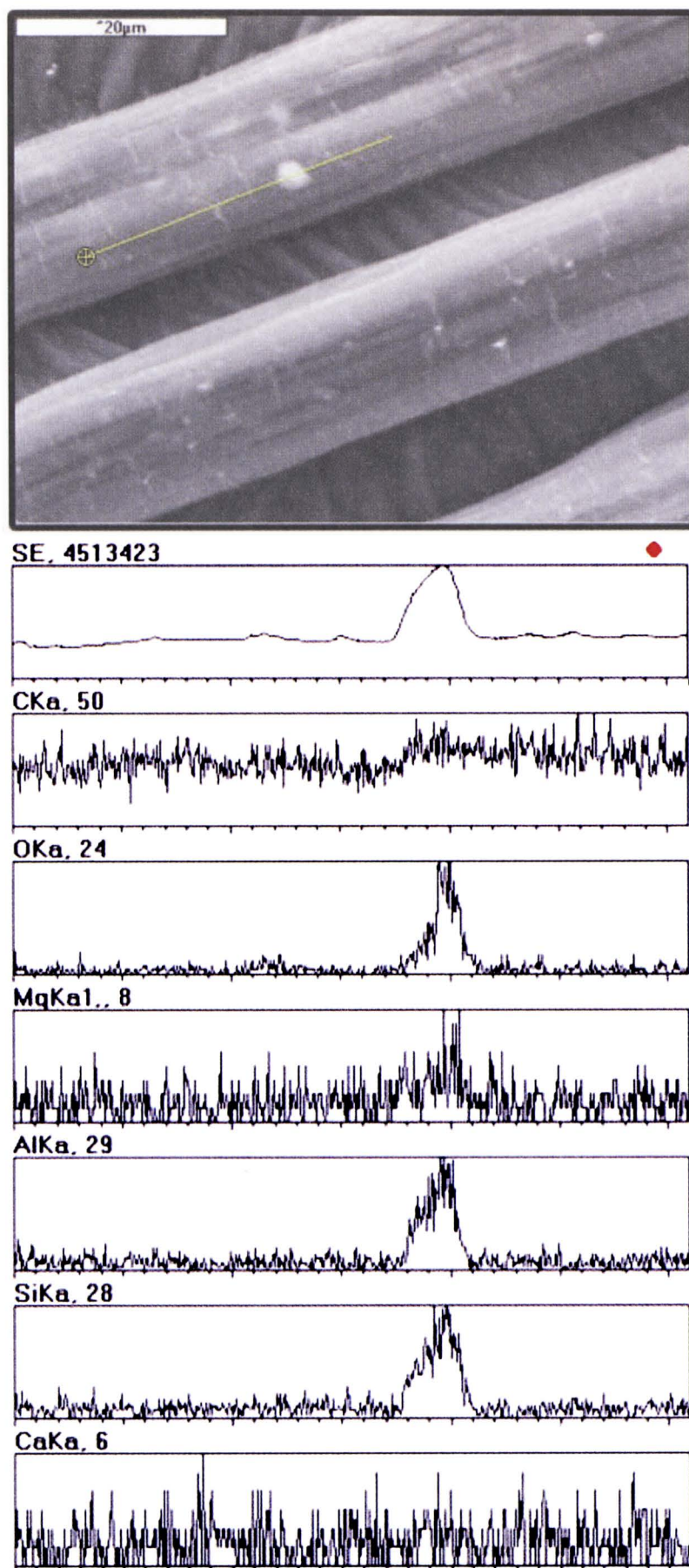
również wytwarzaniu struktury o wyższej porowatości. Te ogólne prawidłowości spełnione są w przypadku formowania włókien z nanokompozytu PAN, z tym, iż obecność w zestalającej się strudze pakietów i poszczególnych warstw MMT, działając spowalniająco na przebieg procesów dwukierunkowej wymiany masy powoduje, iż efekt zaostrowania łagodnych kąpieli koagulacyjnych w wyniku podwyższenia ich temperatury jest mniej widoczny niż dla włókien niezawierających nanododatku. Wytworzoną w tych warunkach strukturę można zaliczyć nadal do drobnoporowatej, charakterystycznej dla przebiegu zestalania według mechanizmu dyfuzyjnego. Odpowiedni dobór parametrów procesowych, w szczególności temperatury kąpieli zestalającej oraz zastosowanie etapu ultradźwiękowego rozpraszania aglomeratów MMT doprowadziło do uzyskania włókien o podwyższonej porowatości na poziomie  $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$  i przemiany struktury drobnoporowatej w mikroporowatą, o podwyższonym udziale porów z zakresu porów dużych i bardzo dużych. Nastąpiła zmiana mechanizmu zestalania z dyfuzyjnego w kierunku kropłowego. Tworzeniu się struktury porowatej sprzyja także sama obecność MMT w tworzywie włókien. Ze względu na mikrometryczne wymiary wzdłużne płytek MMT, utrudnione jest zbliżenie makrocząsteczek (szczególnie przy ich odbiegającym, od równoległego ułożenia w kierunku osi włókna), a wytworzone puste przestrzenie stanowią pory, będące jednocześnie defektami mikrostrukturalnymi, rzutującymi także na właściwości wytrzymałościowe włókien. Występujące zjawisko "zapadania" się galerii MMT, prowadzące do wytworzenia klasterów (skupisk) słabiej związanych z tworzywem niż eksfoliowane warstwy, działa także w kierunku zwiększenia porowatości włókien.

- Ukierunkowany na pogodzenie przeciwstawnego wpływu parametrów procesowych na właściwości wytrzymałościowe oraz porowatość włókien PAN proces optymalizacyjny doprowadził do uzyskania nowej generacji prekursorowych włókien PAN, zawierających rozproszony w tworzywie MMT, przeznaczonych do otrzymywania włókien węglowych do zastosowań medycznych. Łączą one w sposób unikatowy podwyższoną porowatość (całkowa objętość porów na poziomie  $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) z wytrzymałością właściwą rzędu  $30 \text{ cN/tex}$ , odpowiednią do ich karbonizacji. Uzyskane z takiego prekursora włókna węglowe wykazywać będą (ze względu na obecność takich pierwiastków, jak krzem i magnez) działanie osteokonduktywne i osteoproduktywne, a podwyższona porowatość sprzyjać będzie procesom adhezji i wzrostu komórkowego.

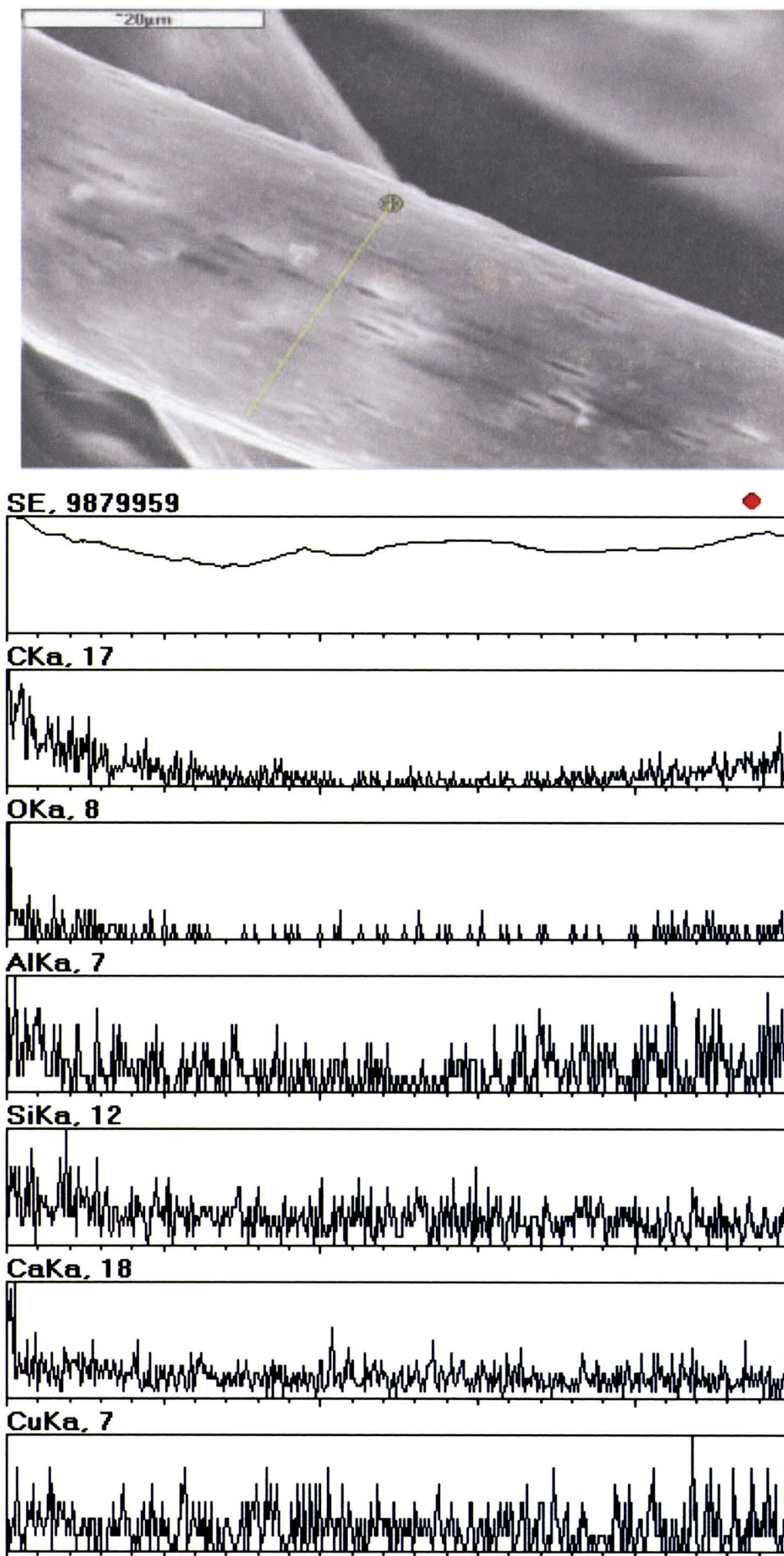
### **13. OCENA OBECNOŚCI I RÓWNOMIERNOŚCI ROZŁOŻENIA MMT NA POWIERZCHNI NANOKOMPOZYTOWYCH WŁÓKIEN POLIAKRYLONITRYLOWYCH ORAZ POLIIMIDOAMIDOWYCH**

Mikroanaliza rentgenowska jest techniką analityczną, użyteczną w oznaczaniu chemicznej budowy próbek stałych lub cienkowarstwowych oraz cząstek, znajdujących się w czasie badania w mikroskopie elektronowym. Używając spektrometru rentgenowskiego rozproszenia energii (energy dispersive X-ray spektrometry EDS) jest możliwe wykrycie i analiza wszystkich pierwiastków, począwszy od boru. Technika ta umożliwia uzyskiwanie informacji z próbek o wymiarach kilku mikronów i zapewnia względny limit detekcji rzędu dziesiątych procenta wagowego, co czyni mikroanalizę rentgenowską jedną z najbardziej czułych wśród dostępnych metod badawczych. Zastosowanie tej metody umożliwia określenie obecności charakterystycznych pierwiastków, pochodzących od wprowadzonego MMT. Możliwa jest także ocena równomierności ich rozłożenia w przekroju włókien oraz na ich powierzchni.

W ramach prac [51, 86] przeprowadzono badania SEM+EDS, mające na celu wykazanie obecności na powierzchni włókien poliakrylonitrylowych oraz poliimidoamidowych wprowadzonego do tworzywa nanododatku (montmorylonitu). Jednocześnie, w oparciu o te badania, podjęto próbę oceny równomierności rozłożenia MMT na powierzchni włókien. Przeprowadzona analiza liniowa (rys. 13.1 i rys. 13.2) wykazała, iż oprócz charakterystycznych pierwiastków pochodzących od poliakrylonitrylu, bądź poliimidoamidu, na powierzchni włókna występują takie pierwiastki, jak Al, Si, Ca oraz Mg lub Cu (pochodzącej od resztek modyfikatora MMT – oktadecyloaminy), w zależności od rodzaju wprowadzonego montmorylonitu. W przypadku włókien poliakrylonitrylowych jako nanododatek zastosowany był MMT modyfikowany kwasem aminododekanowym, natomiast w przypadku włókien poliimidoamidowych MMT modyfikowany oktadecyloaminą. Przeprowadzona analiza liniowa wykazała również, iż na badanych odcinkach włókien występuje dość równomierny rozkład MMT na powierzchni włókien. Jednakże widoczne są także większe skupiska MMT, świadczące o występowaniu ograniczonego zjawiska aglomeracji tego nanododatku. Przedstawione na rysunku 13.3 oraz na rysunku 13.4 mapy charakterystycznych pierwiastków, podobnie jak przeprowadzona analiza liniowa, świadczą o dość równomiernym rozmieszczeniu stosowanych montmorylonitów, zarówno we włóknach z nanokompozytu PAN, jak również we włóknach z nanokompozytu PIA. Jednakże należy zauważyć, iż w obu przypadkach występują w badanym zakresie obrazu obszary o większym zagęszczeniu punktów, pochodzących od charakterystycznych dla MMT pierwiastków, co może świadczyć o występującym sporadycznie zjawisku aglomeracji, pomimo zastosowania ultradźwiękowego procesu ich rozpraszania.

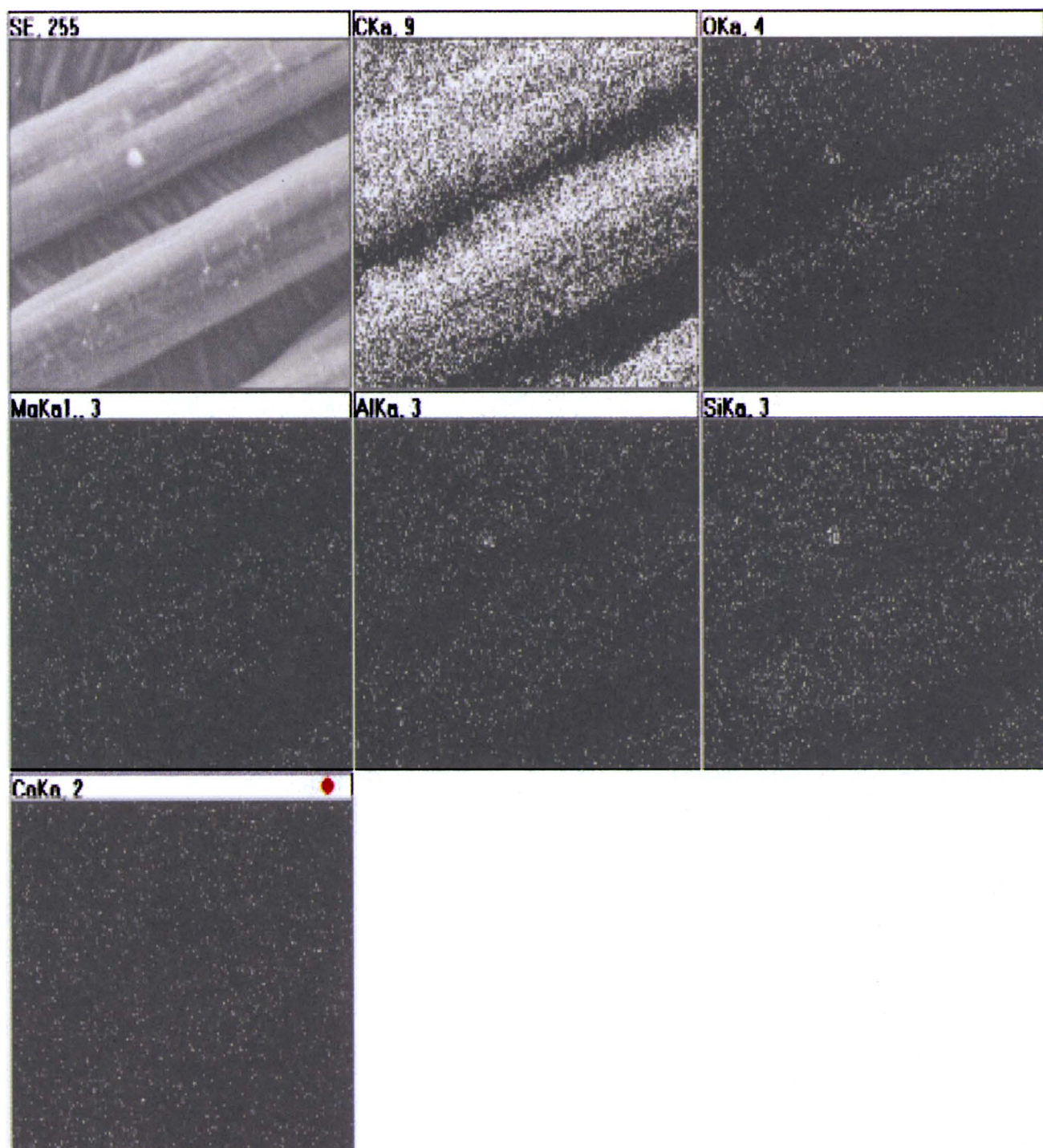


Rys. 13.1. Liniowa mikroanaliza EDS włókien PAN zawierających montmorylonit modyfikowany kwasem aminododekanowym

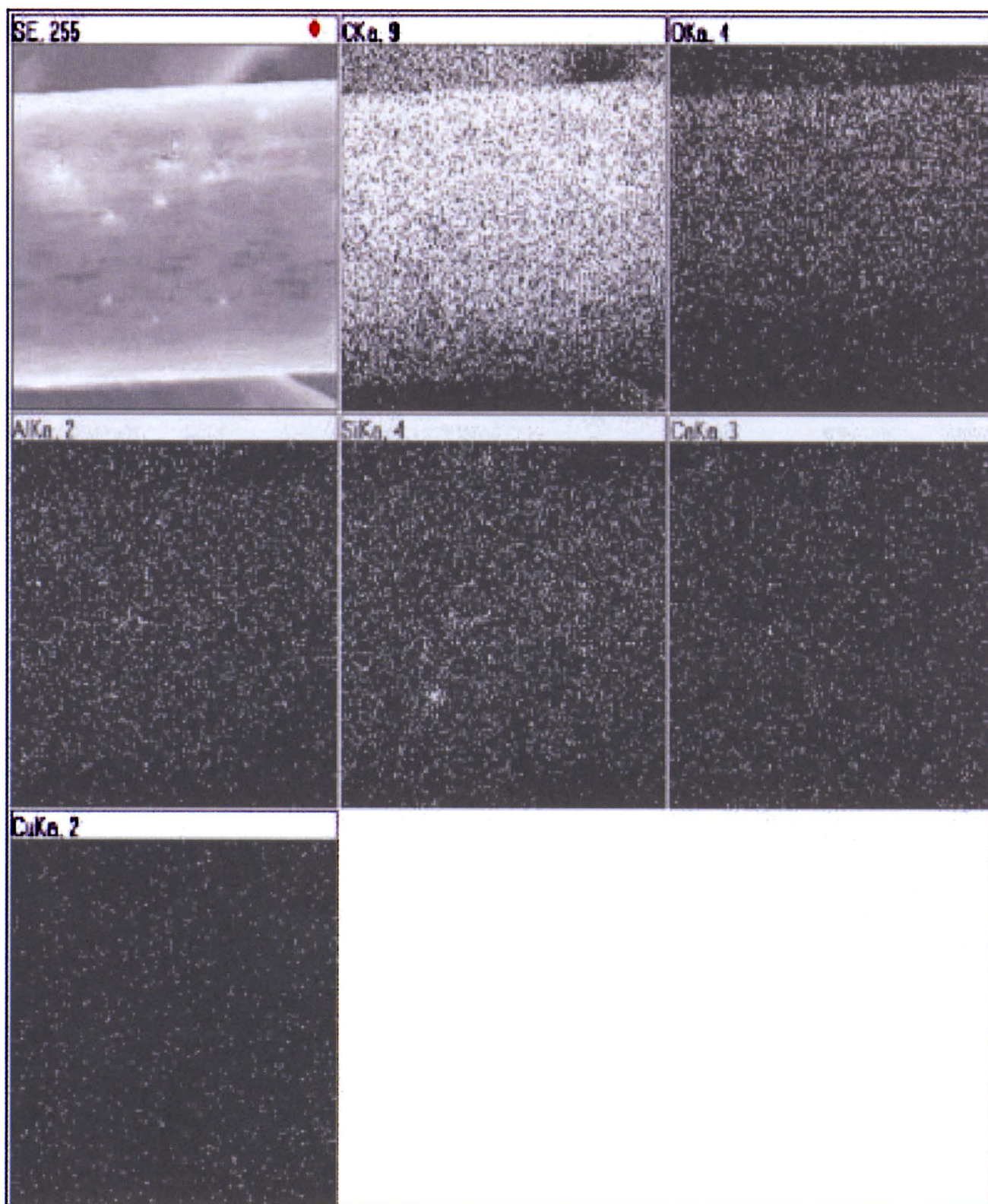


Rys. 13.2. Liniowa mikroanaliza EDS włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowanego oktadecyloaminą





Rys. 13.3. Mikroanaliza EDS (mapping) włókien PAN zawierających montmorylonit modyfikowany kwasem aminododekanowym



Rys. 13.4. Mikroanaliza EDS (mapping) włókien z nanokompozytu PIA zawierających MMT modyfikowanego oktadecyloaminą



## ZAKOŃCZENIE

Wykorzystanie nanotechnologii w wytwarzaniu włókien chemicznych stanowi nie tylko o dynamicznym rozwoju tej dziedziny, ale decyduje także o znaczeniu poznawczym prowadzonych badań i innowacyjności opracowanych na ich podstawie technologii wytwarzania włókien nowych generacji.

Już w trakcie opracowywania edycji niniejszej monografii ukazała się praca dotycząca wytwarzania nanowłókien celulozowych metodą elektroprzędzenia oraz otrzymywania włókien z tego tworzywa, zawierających różnego rodzaju nanododatki, np. nanododatek srebra [123].

Złożona została praca habilitacyjna dotycząca wytwarzania nanokompozytowych włókien alginianowych oraz kompozytów z ich udziałem przeznaczonych do zastosowań w inżynierii biomateriałowej [124]. Jednym z typów włókien będących obiektem tych badań były włókna z alginianu wapniowego zawierające MMT [125]. Oprócz analizy ich struktury i właściwości, w porównaniu do włókien zawierających inne ceramiczne nanododatki [126, 127], w pracy została sprecyzowana ogólna zasada wytwarzania nanokompozytowych włókien z alginianu wapniowego. Określony został także wpływ obecności w tworzywie różnego typu ceramicznych anododatków na przebieg procesów deformacyjnych, występujące w trakcie tych procesów naprężenia i związane z tym właściwości wytrzymałościowe włókien.

## CYTOWANA LITERATURA

- [1] Łaszkiwicz B., Czarnecki P., Niekraszewicz B., Kulpiński P., Rubacha M., Nanowłókna: wytwarzanie, właściwości i zastosowanie, PŁ, Łódź 2004.
- [2] Giannelis E.P., Krishnamsorti R., Memias E., *Adv. Polym. Sci.*, 1999, 118, 108.
- [3] Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., *J. Mater. Res.*, 1993, 8, 1174.
- [4] Wang M.S., Pinnavaia T.J., *Chem. Mater.* 1994, 6, 468.
- [5] Chen L., Guan Y., Ma J., Luo G., Liu K., *J. Chromatogr A*, 2005, 1064, 19.
- [6] Kacperski M., *Polimery* 2003, 48, 85.
- [7] Shina Ray S., Okamoto M., *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28, 1539.
- [8] Giannelis E.P., *Adv. Mater.* 1996, 8, 29.
- [9] Lebaro P.C., Wang Z., Pinnavaia T.J., *J. Appl. Clay Sci.*, 1999, 15, 11.
- [10] Biswas M., Shina Ray S., *Adv. Polym. Sci.*, 2001, 155, 167.
- [11] Yang Y., Zi-kang Z., Yin J., Wang X., Qi Z., *Polymer*, 1999, 40, 4407.
- [12] Lagaly G., *Solid State Ionics* 1986, 22, 43.
- [13] Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E.P., *Chem. Mater.*, 6, 1994, 1017.
- [14] Lan T., Kaviratna P.D., Pinnavaia T.J., *J. Phys. Chem. Solids*, 1996, 57, 1005.
- [15] Morgan A.B., Gilman J.W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 87, 1329.
- [16] Bafina A., Beaucage G., Mirabella F., Mehta S., *Polymer*, 2003, 44, 1103.
- [17] Vander Hart D.L., Asano A., Gilman J.W., *Macromolecules*, 2001, 34, 3819.
- [18] Skwarski T., Mikołajczyk T., Janowska G., Sprawozdanie z realizacji projektu badawczego pt. "Nowe termoodporne tworzywa wzmacniane materiałami włóknistymi do celów elektroizolacyjnych", nr 7T08E05018, Łódź 2002.
- [19] Mikołajczyk T., Skwarski T., Janowska G., Sprawozdanie z realizacji projektu badawczego pt. "Otrzymywanie blokowego poliimidoamidu o charakterze nanokompozytu i formowanie z niego włókien", nr 4T08E08724, Łódź 2006.
- [20] Chang J.-H., Park D.-K., Ihn K.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, 84, 2294.
- [21] Horng-Long T., Cheng-Yau L., Wei-Hwa K., *Polymer*, 1999, 40, 4877.
- [22] Okada A., Kawasumi M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., *MRS Symposium Proceedings*, Pittsburgh, 1990, 171, 45.
- [23] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., *J. Mater. Res.* 1993, 8, 1179.
- [24] Chen T.K., Tien Y.I., Wei K.H., *J. Polym. Sci.*, Part A, 1999, 37, 2225.
- [25] Pantoustier N., Alexandre M., Degee P., Calberg C., Jerome R., Henrist C., Cloots R., Rulmont A., Dubois P., *e-Polymer*, 2001, 9, 1.
- [26] Qutubuddin S., Fu X., Tajuddin Y., *Polymer Bulletin*, 2002, 48, 143.
- [27] Li Ch.-Ch., Zhang D., Li Z.-Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, 84, 1716.
- [28] Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., *J. Polym. Sci.*, Part A 1993, 31, 2493.
- [29] Yano K., Usuki A., Okada A., *Polym. Prepr.*, 1991, 32, 65.
- [30] Yano K., Usuki A., Okada A., *J. Polym. Sci.*, Part A, 1997, 35, 2289.
- [31] Jeon H.G., Jung H.-T., Lee S.W., Hudson S.D., *Polymer Bulletin*, 1998, 41, 107.
- [32] Ogata N., Jimenez G., Kawai H., Ogihara T., *J. Polym. Sci.*, Part B, 1997, 35, 389.
- [33] Jimenez G., Ogata N., Kawai H., Ogihara T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, 64, 2211.
- [34] Xu R., Manias E., Snyder A.J., Runt J., *Macromolecules*, 2001, 34, 337.
- [35] Plummer Ch.J.G., Garamszegi L., Leterrier Y., Rodlert M., Manson J.-A.E., *Chem. Mater.*, 2002, 14, 486.

- [36] Vaia, R.A., Giannelis, E.P., *Macromolecules*, 1997, 30, 8000.
- [37] Fornes T.D., Yoon P.J., Keskkula H., Paul D.R., *Polymer*, 2001, 42, 9929.
- [38] Fornes T.D., Yoon P.J., Hunter D.L., Keskkula H., Paul D.R., *Polymer*, 2002, 43, 5915.
- [39] Hasegawa N., Okamoto H., Kato M., Usuki A., Sato N., *Polimer*, 2003, 44, 2933.
- [40] Davis Ch.H., Mathias L.J., Gilman J.W., Schiraldi D.A., Shields J.R., Trulove P., Sutto T.E., Delong H.C., *J. Polym. Sci., Part B* 2002, 40, 2661.
- [41] Chisholm B.J., Moore R.B., Barber G., Khouri F., Hempstead A., Larsen M., Olson E., Kelley J., Balch G., Caraher J., *Macromolecules* 2002, 35, 5508.
- [42] Huang X., Lewis S., Brittain W.J., Vaia R.A., *Macromolecules*, 2000, 33.
- [43] Huang J.-Ch., Zhu Z., Yin J., Qian X., Sun Y.-Y., *Polymer*, 2001, 42, 873.
- [44] Usuki A., Kato M., Okada A., Kurauchi T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, 63, 137.
- [45] Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A., *Macromolecules*, 1997, 30, 6333.
- [46] Nam P.H., Maiti P., Okamoto M., Kotaka T., Hasegawa N., Usuki A., *Polimer*, 2001, 42, 9633.
- [47] Shina Ray S., Maiti P., Okamoto M., Yamada K., Ueda K., *Macromolecules*, 2002, 35, 3104.
- [48] Shina Ray S., Okamoto K., Yamada K., Okamoto M., *Nano Lett.*, 2002, 2, 423.
- [49] Zhao L., Li J., Guo S., Du Q., *Polymer* 2006, 47, 2460.
- [50] Ryu J.G., Park S.W., Kim H., Lee J.W., *Mater. Sci., Eng.* 2004, 24, 285.
- [51] Boguń M., Rozprawa doktorska, pt. "Nowej generacji prekursorowe włókna PAN z ceramicznymi nanododatkami", Politechnika Łódzka, Łódź, 2007.
- [52] Suguhara Y., Satokawa S., Kuroda K., Kato Ch., *Clay Miner.*, 1988, 36, 343.
- [53] Choi Y.S., Wang K.H., Xu M., Chung I.J., *Chem. Mater.*, 2002, 14, 2936.
- [54] Hwang J.J., Liu H.J., *Macromolecules*, 2002, 35, 7314.
- [55] Fernandez-Saavedra R., Aranda P., Ruiz-Hitzky E., *Adv. Fun. Mater.* 2004, 14, 77.
- [56] Mikołajczyk T., Olejnik M., *Fibres Text. East. Eur.*, 2005, 49, 24.
- [57] Mikołajczyk T., Olejnik M., *Fibres Text. East. Eur.*, 2007, 61, 26.
- [58] Ferguson J., Kembłowski Z., *Reologia stosowana płynów*, Wydawnictwo Marcus sc, Łódź 1995.
- [59] Mikołajczyk T., Boguń M., *Fibres Text. East. Eur.*, 2005, 49, 28.
- [60] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O.J., *Mater. Res.*, 1993, 8, 1185.
- [61] Liu X., Wu Q., *Polimer*, 2001, 42, 10013.
- [62] Shina Ray S., Yamada K., Okamoto M., Ueda K., *Polimer*, 2003, 44, 857.
- [63] Blumstein A.J., *Polym. Sci., Part A* 1965, 3, 2665.
- [64] Zhu J., Morgan A.B., Lamelas F.J., Wilkie Ch.A., *Chem. Mater.*, 2001, 13, 3774.
- [65] Sur G.S., Sun H.L., Lyu S.G., Mark J.E., *Polymer*, 2001, 42, 9783.
- [66] Gilman J., Kashiwagi T., Lichtenhan J.D., *SAMPE J.* 1997, 33, 40.
- [67] Gilman J.W., *Appl. Clay Sci.*, 1999, 15, 31.
- [68] Bourbigot S., Le Bras M., Dąbrowski F., Gilman J.W., Kashiwagi T., *Fire Mater.*, 2000, 24, 2001.
- [69] Gilman J.W., Jackson C.L., Morgan A.B., Harris R., Manias E., Giannelis E.P., Wuthenow M., Hilton D., Phillips S.H., *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1866.
- [70] Shina Ray S., Yamada K., Okamoto M., Ogami A., Ueda K., *Chem. Mater.*, 2003, 15, 1456.
- [71] Nielsen L.E. *J. Macromol. Sci.*, 1967, 1, 929.

- [72] Tetto J.A., Steeves D.M., Welsh E.A., Powell B.E., Proceedings of the 57<sup>th</sup> Conference Held, Antec 1999, 1968.
- [73] Ogata N., Jimenez G., Kawai H., Ogihara T., J. Polym. Sci., B 35, 1997, 389.
- [74] Bandyopadhyay S., Chen R., Giannelis E.P., Polym. Mater. Sci., Eng., 81, 1999, 159.
- [75] Sinha Ray S., Yamada K., Okamoto M., Fujimoto Y., Ogami A., Ueda K., Polymer 44, 2003, 435.
- [76] Sinha Ray S., Yamada K., Okamoto M.A., Ueda K., J. Nanosci Nanotechnol., 3, 2003, 503.
- [77] Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E., Chem. Mater., 15, 2003, 3774.
- [78] Zhao C.Z., Egashira N., Kurauchi Y., Ohga K., Anal. Sci., 14, 1998, 439.
- [79] Chang J.H., Jang T.G., Ihn K.J., Sur G.S., J. Appl. Polym. Sci., 90, 2003, 3204.
- [80] Garces J.M., Moll D.J., Bicerano J., Fibiger R., McLeod D.G., Adv. Mater., 2000, 12, 1835.
- [81] Mohanty A.K., Drazal L.T., Misra M., Polym. Mater. Sci., Eng., 2003, 88, 60.
- [82] Shina Ray S., Okamoto M., Macromol. Rapid Commun., 2003, 24, 814.
- [83] Okamoto M., Nam P.H., Maiti P., Kotaka T., Nakayama T., Takada M., Oshima M., Usuki A., Hasegawa N., Okamoto H., Nano Lett., 2001, 1, 503.
- [84] Nam P.H., Maiti P., Kotaka T., Okamoto M., Nakayama T., Takada M., Ohshima M., Usuki A., Hasegawa N., Okamoto H. Polym. Eng., Sci., 2002, 42, 1907.
- [85] Giza E., Ito H., Kikutani T., Okui N., J. Polym. Engng., 2000, 20, 403.
- [86] Olejnik M., Rozprawa doktorska, pt. "Wielofunkcyjne, termoodporne włókna z nanokompozytu poliimidoamidowego", Politechnika Łódzka, Łódź, 2008
- [87] Mikołajczyk T., Zeszyty naukowe, nr 781, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 1997.
- [88] Ziabicki A., Fizyka procesów formowania włókien z polimerów naturalnych i syntetycznych, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1970.
- [89] Banduryan S.I., Iovleva M.M., Budnitskii G.A., Fibre Chem 2003, 35, 349.
- [90] Serkov A.T., Teoria formowania chemiczskich wołokon, Izd. Chimija, Moskwa 1975.
- [91] Serkov A.T., Chim. Wołokna, 1984, 2, 16.
- [92] von Falkai B., Synthesefasern – Grundlagen, Technologie, Verarbeitung und Anwendung, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1981.
- [93] Mikołajczyk T., Treści wykładowe „Teoria formowania i reologia płynów przędzalniczych”.
- [94] Mikołajczyk T., Kamecka-Jędrzejczak K., Krucińska I., Makromol. Chem., 1991, 192, 1.
- [95] Mikołajczyk T., Krucińska I., Kamecka-Jędrzejczak K., Polimery, 1989, 34, 213.
- [96] Mikołajczyk T., Fibres Text. East. Eur. 1996, 12, 42.
- [97] Skwarski T., Ratajczyk J., Mikołajczyk T., Fibres Text. East. Eur., 2002, 37, 35.
- [98] Mikołajczyk T., Fibres Text. East. Eur., 2002, 36, 52.
- [99] Mikołajczyk T., Skwarski T., Fibres Text. East. Eur., 2002, 38, 14.
- [100] Technical information about Kermel fibers of Rhone-Pulenc.
- [101] Mikołajczyk T., Janowska G., Urbaniak-Domagala W., Szczapińska M., Fibres Text. East. Eur., 2004, 45, 14.
- [102] Pigeon R., Allard P. Angew., Makromol. Chem., 1974, 40-41, 139.
- [103] Janowska G., Mikołajczyk T., J. Thermal Anal. Cal., 2003, 71, 549.
- [104] Mikołajczyk T., Olejnik M., Kurzak A., Grant promotorski, nr 3T0801029.

- [105] Mikołajczyk T., Olejnik M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, 100, 3323.
- [106] Mikołajczyk T., Rabiej S., Olejnik M., Urbaniak-Domagala W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 104, 339.
- [107] Bharadwaj R.K., *Macromolecules*, 2001, 34, 9189.
- [108] Delozier D.M., Orwoll R.A., Cahoon J.F., Johnston N.J., Smith J.G., Connell J.W., *Polimer*, 2002, 43, 813.
- [109] Agag T., Koga T., Takeichi T., *Polimer*, 2001, 42, 3399.
- [110] Janowska G., Mikołajczyk T., Olejnik M., *J. Thermal Anal. Cal.* 2007, 88, 843.
- [111] Mikołajczyk T., Olejnik M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, 101, 1103.
- [112] Mikołajczyk T., Rabiej S., Olejnik M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 105, 1937.
- [113] Mikołajczyk T., Olejnik M., *Fibres Text. East. Eur.*, 2009, Vol. 17, No. 1 (72), 20.
- [114] Mikołajczyk T., Olejnik M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 103, 2940.
- [115] Janowska G., Mikołajczyk T., Olejnik M., *J. Thermal Anal. Cal.*, 2008, 92, 495.
- [116] Mikołajczyk T., Boguń M., Kurzak A., Grant promotorski 3T08E 03328.
- [117] Boguń M., Mikołajczyk T., Kurzak A., Błażewicz M., Rajzer I., *Fibres Text. East. Eur.*, 2006, 56, 13.
- [118] Boguń M., Mikołajczyk T., *Fibres Text. East. Eur.*, 2006, 57, 19.
- [119] Mikołajczyk T., Boguń M., Kowalczyk A., *Fibres Text. East. Eur.*, 2005, 51, 30.
- [120] Mikołajczyk T., Boguń M., Rabiej S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 105, 2346.
- [121] Mikołajczyk T., Boguń M., Szparaga G., *Fibres Text. East. Eur.*, 2007, 62, 25.
- [122] Mikołajczyk T., Rabiej S., Boguń M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 101, 2006, 760.
- [123] Kulpiński P., *Nowe generacje włókien celulozowych*, Zeszyty Naukowe PŁ, Nr 994, Rozprawy Naukowe, z. 355, Łódź 2007.
- [124] Boguń M., *Nanokompozytowe włókna alginianowe i kompozyty z ich udziałem do zastosowań w inżynierii biomateriałowej*, Zeszyty Naukowe PŁ, Nr 1062, Rozprawy Naukowe, z. 389, Łódź 2010.p
- [125] Boguń M., Rabiej S., *The Influence of Fiber Formation Conditions on the Structure and Properties of Nanocomposite Alginate Fibers Containing Tricalcium Phosphate or Montmorillonite*, *Polimer Composites* – w druku.
- [126] Boguń M., Mikołajczyk T., Rabiej S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, 114, 70.
- [127] Boguń M., *Nanocomposite calcium alginate fibres containing SiO<sub>2</sub> and bioglass*, *Fibres Text. East. Eur.* – w druku.

## STRESZCZENIE

Stosowanie nanotechnologii znacznie rozszerza możliwości modyfikacji właściwości włókien chemicznych. Wprowadzenie do tworzywa włókien różnych pod względem budowy chemicznej nanododatków umożliwia nadanie im nowych cech, niespotykanych we włóknach klasycznych.

W grupie nanododatków ceramicznych duże znaczenie odgrywają glinokrzemiany warstwowe, a w szczególności montmorylonit. Jego budowa, właściwości oraz sposoby otrzymywania nanokompozytów z jego udziałem na bazie różnych polimerów przedstawione są w początkowych rozdziałach pracy. Dalsze jej części dotyczą otrzymywania włókien nanokompozytowych opartych na dwóch tworzywach: poliimidoamidzie i poliakrylonitrylu. Oba rodzaje włókien nanokompozytowych formowane są metodą z roztworu na mokro. Zaletą tej metody jest możliwość ukierunkowanego sterowania parametrami procesowymi w celu uzyskania założonych właściwości włókien. Nanokompozytowe włókna poliimidoamidowe wykazują unikatowe połączenie podwyższonej porowatości i dobrych właściwości sorpcyjnych z barierowością na działanie strumienia cieplnego i płomienia oraz wysokimi właściwościami termicznymi wynikającymi z budowy chemicznej tworzywa. Cechy te warunkują podwyższony komfort użytkowania odzieży ochronnej wykonanej z takich włókien. Jednocześnie wytrzymałość włókien nanokompozytowych jest odpowiednia do ich przerobu na płaskie wyroby włókiennicze.

Nanokompozytowe włókna poliakrylonitrylowe stanowią prekursor do otrzymywania włókien węglowych przeznaczonych do zastosowań medycznych. Ich podwyższona porowatość, przy wytrzymałości odpowiedniej do procesu karbonizacji, sprzyjać będzie procesom degradacji włókien węglowych w organizmie, procesom adhezji i wzrostu komórkowego, a obecność pierwiastków pochodzących od nanododatku (MMT) działać będzie stymulująco na odbudowę tkanki kostnej. Uzyskanie obu typów włókien nanokompozytowych, o unikatowych właściwościach (dostosowanych do ich przeznaczenia), wymagało pogodzenia przeciwstawnego wpływu parametrów procesu formowania na ich strukturę porowatą, nadmolekularną, właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe. Szczegółowa analiza uzyskanych wyników stanowiła podstawę do wytypowania optymalnych warunków ich wytwarzania. Określono także wpływ obecności nanododatku na mechanizm zestalania i przebieg procesów deformacyjnych w etapie rozciągania. Umożliwiło to odniesienie ogólnych prawidłowości procesu formowania włókien metodą z roztworu na mokro do wytwarzania włókien nanokompozytowych.



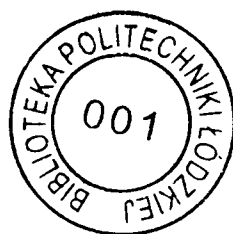
## ABSTRACT

Utilization of nanotechnology greatly increases the possibilities of modification of chemical fibres. Implementation to the fibres' material different, in terms of chemical structure, nanoadditives enables giving them new features, unprecedented in classical fibres.

In the group of ceramic nanoadditives, the layered aluminosilicates play an important role, in particular the montmorillonite. Its structure, properties and possibilities of obtaining nanocomposites with its use on the basis of different polymers are presented in the initial chapters of the work. The latter parts of the work concern obtaining of nanocomposite fibres based on two materials: polyimideamide and polyacrylonitrile. Both types of the nanocomposite fibres are formed with the use of wet solution method. The advantage of this method is the possibility of a directed controlling of the process parameters in order to achieve the assumed properties of fibres. The polyimideamide nanocomposite fibres show a unique combination of increased porosity and good sorption properties with the barrierity against heat flux and flame action, and good thermal properties resulting from the chemical structure of the material. These features cause an increased comfort of use of protective clothes made from such fibres. Simultaneously, the tenacity of nanocomposite fibres is suitable for their processing for flat textile products.

The polyacrylonitrile nanocomposite fibres constitute a precursor for obtaining carbon fibres destined for medical use. Their increased porosity, with the tenacity suitable for carbonization process, will foster the degradation process of carbon fibres in an organism, the processes of adhesion and cellular growth, and the presence of elements coming from the nanoadditive (MMT) will be stimulating for bone tissue regeneration. Obtaining of both types of nanocomposite fibres, with unique properties (adjusted to their use), required reconciliation of the opposing influence of the forming process parameters' on the over-molecular porous structure, sorption and tenacity properties of those fibres.

The thorough analysis of the obtained results constituted the basis for selecting the optimal conditions of their forming. The influence of the presence of the nanoadditive on the mechanism of solidification and the course of the deformation processes in the stage of drawing was also determined. It enabled to refer the general correctness of the fibres' forming process with the use of wet solution method to the nanocomposite fibres forming.



104509

20,-

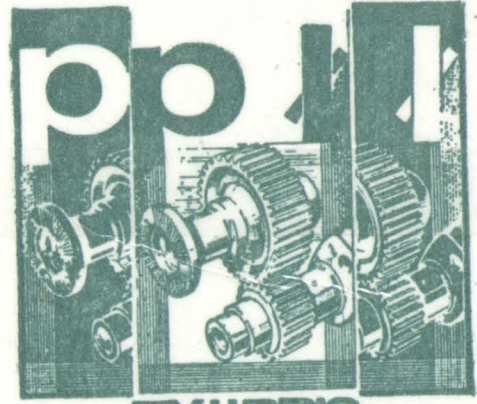
Biblioteka Główna

PL



210000292623

104 509



EXLIBRIS

politechnika łódzka • łódź • biblioteka

ISBN 978-83-7283-360-0