

Член-корреспондент С. С. Песецкий, С. П. Богданович, Т. М. Содылева

*Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси,
Гомель, Республика Беларусь*

УПРОЧНЕНИЕ ПОЛИАМИДА 6 ПРИ ГИБРИДНОМ НАПОЛНЕНИИ КОРОТКИМ БАЗАЛЬТОВЫМ ВОЛОКНОМ И НАНОГЛИНОЙ

Исследовано влияние на структуру и механические свойства полиамида 6 (ПА6) добавок коротких базальтовых волокон (БВ) и органоглины – монтмориллонита, модифицированного обработкой поверхностно-активным веществом (четвертичной аммонийной солью соляной кислоты, в которой катион азота связан с метильным, таллилным и двумя гидроксиэтильными углеводородными радикалами). Компаундирование материалов осуществляли в расплаве ПА6 методом реакционной экструзии (РЭ) при использовании двухшнекового экструдера с диаметром шнеков $D = 35$ мм и $L / D = 40$. Показано, что при гибридном наполнении БВ и органоглиной наблюдается синергическое усиление механических характеристик композитов, причем данный эффект наиболее ярко выражен при пониженной концентрации (15 масс. %) БВ в композите.

Ключевые слова: полиамид 6, базальтовое волокно, органоглина, гибридное наполнение.

Corresponding Members S. S. Pesetskii, S. P. Bogdanovich, T. M. Sodyleva

V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Republic of Belarus

POLYAMIDE 6 REINFORCEMENT BY HYBRID SHORT BASALT FIBER AND ORGANOCLAY FILLING

The effect of additives of short basalt fibers (BF) and organoclay – a montmorillonite modified with surfactant (quaternary ammonium salt of hydrochloric acid, in which the nitrogen cation is associated with methyl, tallilnym and two hydroxyethyl hydrocarbon radicals) – on the structure and mechanical properties of polyamide 6 (PA6) has been studied. The component compounding was carried out in the PA6 melt by reactive extrusion (RE) using a twin-screw extruder (screw diameter $D = 35$ mm and $L / D = 40$). It was shown that at hybrid filling of PA6 with BF and organoclay, the synergistic enhancement of mechanical characteristics of the composites is observed. This effect is most pronounced at low concentration (15 wt %) of BF in the composite.

Keywords: polyamide 6, basalt fiber, organoclay, hybrid filling.

Введение. Важнейшим методом получения упрочненных термопластичных полимерных материалов является их армирование короткими высокопрочными волокнами [1] или добавками нанодисперсных специально модифицированных слоистых глинистых силикатов (органоглин) [2]. Компаундирование подобных материалов осуществляют, как правило, введением наполнителей в расплав термопласта. Концентрация коротких армирующих волокон, при которой достигается максимальный упрочняющий эффект, относительно велика и составляет обычно 30–50 % (здесь и далее концентрация выражена в масс. %) [1]. Эффективность органоглин, напротив, проявляется при их относительно низкой (1,5–4,5 %) концентрации в объеме полимера [2].

Недостатком пластиков, армированных короткими волокнами, является повышенный износ элементов оборудования при их получении и переработке, большая плотность материала и сильная зависимость свойств от типа волокна, характера обработки его поверхности (состава замасливателя), геометрических параметров отдельных моноволокон в объеме полимерной матрицы, уровня межфазной адгезии в системе полимер–поверхность наполнителя и т. д. При введении в термопласты органоимодифицированных органоглин наиболее типичным является рост механической прочности и жесткости материалов при одновременном снижении их ударной вязкости [2].

Имеются отдельные работы [3–5], в которых описаны синергические эффекты повышения прочностных характеристик при совместном введении в термопласты органоглин и коротких стекловолокон (СВ) или углеволокон. Так, согласно [3], нанокомпозиты ПА6/органоглина–3 %

с добавкой 30 % СВ обладают прочностью при растяжении на 11 % более высокой, чем материалы, содержащие только волокнистый наполнитель. Их модуль упругости превышает таковой для стеклонанополненного композита на 42 %. Синергическое влияние наноглины и СВ на прочность при растяжении и модуль упругости полиамидных композитов наблюдается, когда в качестве матрицы для ввода СВ используется композит ПА6/органоглина с полностью расслоенной органоглиной. Согласно [4], при добавлении 5 % глины модуль упругости по сравнению с чистым ПА6 повышается на $\approx 38\%$ (для композита ПА6/СВ прирост значений модуля составляет 22 %), а для тройной системы ПА6/глина/СВ увеличение данного показателя достигает 81 %, что заметно превышает предполагаемое изменение на основе принципа аддитивности.

Сказанное свидетельствует о чрезвычайной перспективности развития исследований в области нанокомпозитов, получаемых при использовании гибридных наполнителей, в которых нано- и микроструктурные армирующие элементы могут синергически усиливать модифицирующее влияние друг друга [5]. Механизм влияния гибридных наполнителей на специфику структуры и механических свойств частично кристаллических и аморфных термопластов к настоящему времени изучен недостаточно. Остаются невыясненными вопросы, связанные с влиянием на свойства материалов природы и соотношения компонентов, технологических условий компаундирования и переработки композитов, роли сопутствующих добавок, макромолекулярных превращений в полимерных расплавах и других факторов.

Цель работы – анализ особенностей структуры и свойств композитов на основе кристаллизующегося ПА6, армированных короткими базальтовыми волокнами и органоглиной.

Материалы и методы исследования. Применяли полиамид 6 марки 210/310, выпускаемый ОАО «Гродно Азот» по ТУ 500048054.009–2001 (температура плавления $T_{\text{пл}} = 220\text{ }^\circ\text{C}$, показатель текучести расплава (ПТР) = 17,2 г/10 мин при $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ и нагрузке 21,6 Н). Используемая органоглина – модифицированный обработкой ПАВ монтмориллонит марки Cloisite 30В (Cl30В) производства Southern Clay Products Inc., США; используемое ПАВ – $(\text{HE})_2\text{M}_1\text{T}_1$, где HE – гидроксипропилированный метил – $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, М – метил, Т – таллил (65 % C_{18} , 30 % C_{16} , 5 % C_{14}). Свойства органоглины по данным фирмы-производителя: средний размер частиц <13 мкм, межплоскостное расстояние $d_{001} = 1,84\text{ нм}$, концентрация воды $[\text{H}_2\text{O}] < 2\%$, $[\text{ПАВ}] \approx 30\text{ масс. \%}$. Применяемое БВ – ровинг из базальтовых комплексных нитей марки НРБ 13-25 20-КВ-11, выпускаемый ООО «Каменный век», Россия по ТУ 5952-001-13307094–2008 (диаметр моноволокон 13 мкм, линейная плотность 2530 текс, удельная разрывная нагрузка 706 мН/текс, содержание летучих веществ при прокаливании 0,45 %, влажность $\leq 0,1\%$).

В качестве стабилизатора деструкции макромолекул ПА6 при компаундировании материалов применяли азотсодержащий стерически затрудненный фенольный антиоксидант – N, N' – гексан – 1,6-диил-бис [3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил пропионамид)], торговое название Irganox 1098 производства фирмы BASF, Германия.

Для интенсификации адгезионного взаимодействия макромолекул ПА6 с поверхностью частиц наполнителей и удлинения цепи в состав композитов вводили жидкофазный модификатор гетероцепных термопластов марки МГТ-Ж (ТУ ВУ 400084698.265–2014), содержащий в своем составе ароматический полиизоцинат.

ПА6 предварительно высушивали до остаточной влажности $\leq 0,15\%$. Органоглину сушили в вакууме непосредственно перед компаундированием при температуре 110 $^\circ\text{C}$ в течение 2 ч [6].

Компаундирование полимерных композиционных материалов (ПКМ) осуществляли методом РЭ в расплаве на экструзионно-грануляционной линии на базе двухшнекового экструдера TSSK-35/40 с однонаправленным вращением шнеков (производство КНР, диаметр шнеков 35 мм, $L/D = 40$, 10 секций материального цилиндра с независимым нагревом и охлаждением и точным поддержанием температуры в каждой из них) [6]. Технология компаундирования материалов была следующей. Вначале приготавливали механическую смесь предварительно высушенного ПА6 с жидкофазным МГТ-Ж (концентрация МГТ-Ж – 0,4 % от массы ПА6). Затем добавляли сухую органоглину и стабилизатор (концентрация стабилизатора 0,3 %) и вновь тщательно перемешивали компоненты в высокоскоростном двухлопастном смесителе. Сразу же после приготовления смесь компонентов подвергали РЭ на экструдере TSSK-35/40. Температура в основ-

ных смесительных секциях 4–8 материального цилиндра была постоянной и составляла 245 °С; частоту вращения шнеков принимали равной 350 об/мин. Длительность пребывания полимерного расплава в материальном цилиндре при этом была равной ≈0,5 мин. В секции 6 образующиеся газообразные продукты удалялись из расплава естественным путем через отверстие, предназначенное для ввода БВ и одновременно в нее вводили базальтовый ровинг; в секции 9 производился принудительный отвод летучих веществ за счет вакуумирования. После прохождения материального цилиндра экструдера расплав выдавливался через фильеру в виде четырех стренг, которые подвергали водяному охлаждению и гранулированию. Далее полученный гранулят высушивали в сушилке с продувом осушенным воздухом при температуре 100 °С до остаточной влажности не более 0,12 % и использовали для определения ПТР, а также получения экспериментальных образцов литьем под давлением на термопластавтомате EN-30 (производство Тайвань, объем впрыска 30 см³), температура литья составляла 245 °С, температура формы – 40 °С.

Показатели механических свойств определяли при испытаниях методами растяжения и ударного нагружения. Для испытаний методом растяжения использовали лопатки типа 5 с размером рабочей части 45 × 5 × 3 мм (ГОСТ 11262–80); бруски размером 80 × 10 × 4 мм применяли для определения ударной вязкости по Шарпи по ГОСТ 4647–80 и испытаний на изгиб по ГОСТ 4648–14. Испытания при растяжении и изгибе производили на машине Instron 5567 (Великобритания). Ударную вязкость определяли на образцах с острым надрезом на маятниковом копре РИТ 550J (фирма Shenzhen Wance Testing Machine Co. Ltd., КНР) при температуре 23 °С.

Реологическое поведение расплавов анализируемых материалов оценивали по значениям ПТР и вязкости (η), определяемым на приборе RAY-RAN TEST EQUIPMENT Ltd (Великобритания) в соответствии с ГОСТ 11645–80 при $T = 250$ °С, $P = 21,6$ Н, диаметре капилляра 2,095 мм, длительности выдержки расплава в цилиндре прибора 4 мин.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовали для анализа кристаллической структуры (переходов плавление–кристаллизация). В качестве пробы использовали центральные слои средней части брусков толщиной 5 мм, применяемых для определения ударной вязкости. Исследования выполняли на микрокалориметре Diamond DSC (фирма Perkin Elmer, США) при навеске ≈7 мг, скоростях нагрева и охлаждения в токе азота 15 °С/мин. Для устранения влияния тепловой предыстории на структуру материалов осуществляли нагрев анализируемых проб в алюминиевом контейнере прибора до 240 °С, выдерживали при этой температуре в течение 30 сек, охлаждали до 40 °С, а затем проводили повторный цикл нагрева и охлаждения. При определении температуры кристаллизации ($T_{кр}$) использовали значения данного показателя, полученные при повторном испытании образцов.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) органоглин и ПА6 композитов осуществляли на дифрактометре RDA-2000 (фирма GNR Analytic Instruments, Италия) в интервале углов $2\theta = 2$ –10° (для анализа органоглин в композите) и 10–30° (для анализа структуры ПА6 в композитах) при использовании CuK_α -излучения ($\lambda = 0,154$ нм); шаг сканирования 0,002°, время на точку 0,5 с; напряжение 40 кВ, ток 30 мА.

Метод рентгенографии использовали для определения расстояния (d) между отдельными слоями как в исходной глине, так и в получаемых композитах. Расчет проводили на основании уравнения Брэгга: $\lambda = 2d \sin\theta$, где λ – длина волны используемого рентгеновского излучения; θ – значение угла дифракции.

Динамический механический анализ (ДМА) осуществляли на приборе DMA 8000 фирмы Perkin Elmer (США) при частоте нагружения 10 Гц. Используемые образцы – пластины размером 50 × 5 × 1 мм, полученные литьем под давлением на лабораторной литьевой машине поршневого типа с объемом впрыска 5 см³. Испытания проводили в режиме изгиба при установке индентора посередине между двумя опорами.

Результаты и их обсуждение. Составы исследованных композитов и показатели их свойств приведены в табл. 1, из которой следует, что механические и реологические характеристики сильно зависят от степени наполнения ПА6 волокном и концентрации органоглины в материале. Все композиты, независимо от концентрации БВ, обладают пониженной текучестью расплава, что обусловлено наличием в их составе изоцианатсодержащего модификатора МГТ-Ж,

выполняющего функцию удлинителя цепи и интенсифицирующего межфазное взаимодействие в системе полимер/наполнитель [7]. Введение добавок органоглины способствует росту значений прочностных характеристик при растяжении и изгибе, причем армирующий эффект при гибридном наполнении более ярко выражен при пониженной концентрации БВ в композитах. Например, для композитов с 35 и 15 % БВ максимальный прирост значений прочности при изгибе ($\sigma_{и}$) при введении С130В составляет соответственно 114 и 133 %, E_p – 126 и 138 %.

Т а б л и ц а 1. Показатели механических и реологических свойств ПА6, наполненного БВ и гибридным наполнителем БВ/органоглина

T a b l e 1. Indices of the mechanical and rheological properties of PA6 filled with basalt fibers and with a hybrid BF/organoclay filler

Обозначение состава Composition	Основные компоненты, масс. % Main components, mass. %	η , Па·с	ПТР, г/10 мин	$\sigma_{и}$, МПа	σ_p , МПа	E_p , ГПа	a , кДж/м ²	S , %
I	ПА6/БВ–35 %	609	17,7	155 ± 3	146 ± 4	7,12	70,6	0,40
II	ПА6/БВ–35 %/С130В–0,5 %	1174	9,2	160 ± 4	146 ± 5	7,81	69,3	0,24
III	ПА6/БВ–35 %/С130В–1,5 %	1864	5,8	161 ± 4	150 ± 6	8,12	69,6	0,34
IV	ПА6/БВ–35 %/С130В–3 %	1878	5,6	174 ± 5	153 ± 6	8,95	67,9	0,30
V	ПА6/БВ–35 %/С130В–6 %	2084	5,1	177 ± 6	150 ± 5	8,73	61,3	0,28
VI	ПА6/БВ–15 %	472	22,8	76 ± 3	87 ± 3	3,83	35,1	0,70
VII	ПА6/БВ–15 %/С130В–0,5 %	1687	6,3	85 ± 3	99 ± 4	4,67	95,1	0,44
VIII	ПА6/БВ–15 %/С130В–1,5 %	2214	4,8	88 ± 4	99 ± 4	4,69	82,2	0,56
IX	ПА6/БВ–15 %/С130В–3 %	2530	4,3	89 ± 4	100 ± 3	4,95	83,5	0,54
X	ПА6/БВ–15 %/С130В–6 %	2657	4,0	101 ± 4	104 ± 4	5,24	68,9	0,40

П р и м е ч а н и е: $\sigma_{и}$, σ_p , E_p , a , S – соответственно прочность при изгибе и растяжении, модуль упругости при растяжении, ударная вязкость по Шарпи (без надреза), усадка при литье под давлением.

N o t e: $\sigma_{и}$, σ_p , E_p , a , S are the bending strength, tensile strength, tensile elasticity modulus, Charpy impact strength (without notch), molding shrinkage, respectively.

Добавки органоглины неочевидным и противоположным образом влияют на ударную вязкость (a) материалов, содержащих повышенное (35 %) и относительно малое (15 %) количество БВ: в более высоконаполненных композитах значения a незначительно снижаются по мере повышения концентрации С130В от 0,5 до 6 %, а в малонаполненных материалах наблюдается сильное (в 2,4–2,7 раза) увеличение данного показателя по сравнению с композитом, не содержащим органоглину. Последний результат является неожиданным, поскольку нанокompозиты ПА6/органоглина обычно характеризуются пониженным уровнем ударной вязкости, значения которой снижаются по мере повышения концентрации органоглины в материале [2]. Причиной этого может быть слишком малый размер наночастиц, поскольку эффективный размер включений в полимерную матрицу, которые могут препятствовать распространению магистральной трещины при ударном нагружении, составляет не менее 0,1 мкм [8]. Размеры наночастиц слишком малы, чтобы повысить ударную вязкость за счет увеличения кривизны траектории трещины.

Тем не менее, известны работы, в которых показано, что при оптимальном органомодифицировании наноглин наряду с другими показателями механических свойств может обеспечиваться и повышенная ударная вязкость [9; 10]. Согласно [10], ударная вязкость по Изоду с надрезом для ПА66/органоглина повышается от 98 до 146 Дж/м при введении 5 масс. % глины и сохраняется повышенной по сравнению с чистым ПА66 даже при более высокой концентрации глины.

Считается [11], что для обеспечения повышенного уровня ударной вязкости в полимер/глинистых нанокompозитах требуется определенный уровень интеркалирования агломератов глины, при котором обеспечивается создание дополнительной площади поверхности, препятствующей распространению трещины. Морфология нанокompозитов имеет решающее значение в механизме разрушения при ударном нагружении. Морфология с интеркалированными включениями наноглины может обеспечить улучшение данного свойства, что недостижимо для полностью эксфолированных (расслоенных) структур.

Важно также отметить, что добавки органоглины вызывают снижение усадки (S) при литье под давлением. Причем наиболее сильное снижение этого показателя в 1,6–1,7 раз наблюдается при минимальной (0,5 %) концентрации С130В в композитах II и VII (табл. 1). Поскольку усадка кристаллизующихся термопластов определяется их кристалличностью и морфологией образующихся кристаллов, то из представленных в табл. 1 данных следует, что добавки органоглины оказывают влияние на структуру композитов, несмотря на наличие в них значительного количества коротких БВ, которые по аналогии с СВ могут нуклеировать кристаллизацию кристаллизующихся термопластов [12]. Сказанное предопределяет необходимость проведения исследований, направленных на выяснение причин наблюдаемых изменений свойств композитов, содержащих гибридный наполнитель.

Рентгеноструктурный анализ материалов. Из данных, представленных в табл. 2 и на рис. 1, следует, что органоглина оказывает заметное влияние на структурные изменения в ПА6, а степень интеркалирования С130В зависит от концентрации БВ в композите. Как следует из табл. 1, независимо от концентрации органоглины и БВ полного эксфолирования наночастиц в композитах в условиях эксперимента не происходит. Однако максимум дифракционного пика, наблюдаемый для исходной органоглины при $2\theta = 4,80^\circ$ ($d_{001} = 1,84$ нм), в ПКМ смещается в область меньших углов, а значения d_{001} увеличиваются. Указанные изменения более выражены в композитах с повышенной концентрацией С130В. **Очевидной их причиной является повышение степени интеркалирования органоглины в связи с частичным проникновением фрагментов макромолекул в межслоевое пространство (галерею).** При равных концентрациях органоглины в ПКМ с 35 % БВ (составы IV и V) **положение максимума рефлекса смещено в область малых углов дифракции по сравнению с материалами, содержащими 15 % БВ (составы IX и X).** Следовательно, добавки БВ способствуют некоторому повышению степени интеркалирования органоглины.

Т а б л и ц а 2. **Положение дифракционных максимумов, их интенсивность (I) и межплоскостное расстояние в органоглине и ПА6**

Table 2. **Position of diffraction maxima, their intensity (I) and interplane distance in organoclay and PA6**

Состав (цифровые обозначения согласно табл. 1) Composition (Numerical designation according to Table 1)	Органоглина Organoclay			ПА6 Polyamide 6		
	$2\theta_1^\circ$	d_{001} , нм	I_1 , имп	$2\theta_2^\circ$	d_{110001} , нм	I_2 , имп / ΔI , отн ед.
I	–	–	–	21,25	0,42	3077 / 1,00
II	4,60	1,92	1434	21,30	0,42	2923 / 0,95
III	4,20	2,10	2459	21,35	0,42	3250 / 1,06
IV	4,20	2,10	4139	21,25	0,42	3904 / 1,27
V	4,20	2,10	6861	21,35	0,42	4072 / 1,32
VI	4,45	1,98	2682	21,25	0,42	9479 / 1,00
IX	4,45	1,98	2047	21,25	0,42	7939 / 0,89
X	4,30	2,05	3907	21,25	0,42	9357 / 0,99

П р и м е ч а н и е: ΔI – относительная величина дифракционного максимума на рентгенограммах ПА6 при $2\theta \approx 21,25$ – $21,5^\circ$, равная отношению интенсивности пиков композитов с органоглиной к таковым, содержащим только БВ

Note: ΔI is the relative diffraction maximum value on the Roentgenograms of PA6 at $2\theta \approx 21.25$ – 21.5° equal to the ratio of the peak intensity of organoclay composites to that of only basalt fibers.

Следует отметить, что на дифрактограммах ПА6/БВ, не содержащих С130В, **фиксируется малоинтенсивный пик при $2\theta_2 = 4,5^\circ$, приходящийся на область дифракционных рефлексов органоглины, который по имеющимся данным не идентифицирован [6].**

Дифракционные кривые контрольных, не содержащих добавку органоглины образцов ПА6, наполненных только БВ (рис. 1, *b*, кривые 1, 2), характеризуются одним выраженным пиком интерференции на широкоуголовой рентгенограмме с максимумом при $2\theta = 21,25^\circ$, относящимся к гексагональной γ -структуре [13]. Наличие на дифракционном пике ПА6 перегибов при $2\theta \approx 20,2^\circ$

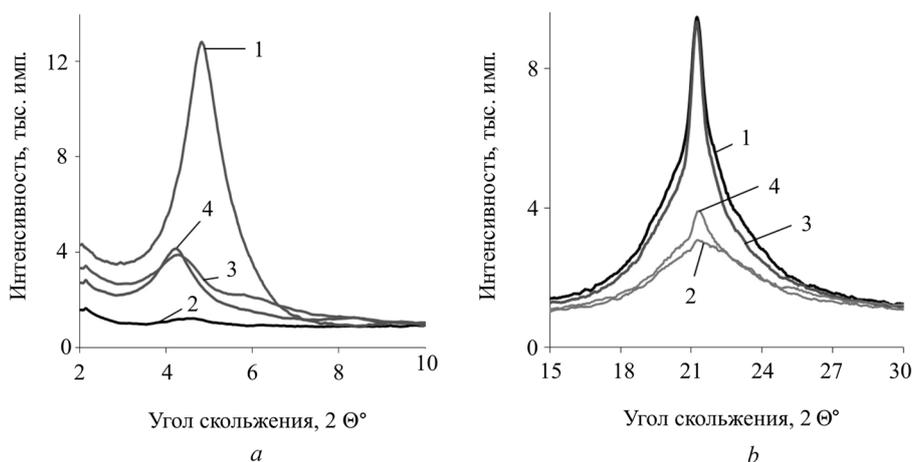


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы органоглины C130B (*a*, кривая 1) и композитов ПА6/БВ/C130B: *a* – 2 – ПА6/БВ–35 %, 3 – ПА6/БВ–15 %/C130B–3 %, 4 – ПА6/БВ–35 %/C130B–3 %; *b*: 1 – ПА6/БВ–15 %, 2 – ПА6/БВ–35 %, 3 – ПА6/БВ–15 %/C130B–3 %, 4 – ПА6/БВ–35 %/C130B–3 %

Fig. 1. Roentgen diffractograms of organoclay C130B (*a*, curve 1) and composites of PA6/BF/C130B: *a* – 2 – PA6/BF–35 %, 3 – PA6/BF–15 %/C130B–3 %, 4 – PA6/BF–35 %/C130B–3 %; *b*: 1 – PA6/BF–15 %, 2 – PA6/BF–35 %, 3 – PA6/BF–15 %/C130B–3 %, 4 – PA6/BF–35 %/C130B–3 %

и $\approx 22,8^\circ$ свидетельствует о присутствии в структуре материала моноклинной α -формы кристаллической модификации. Интенсивность дифракционного пика резко, более чем в 3 раза повышается при снижении концентрации БВ в композите от 35 до 15 % (рис. 1, *b*, кривые 1, 2, табл. 2, составы I и VI). Данный факт – очевидное следствие снижения кристалличности ПА6 в более высоконаполненных БВ композитах. Причиной этого являются, видимо, пространственные ограничения роста кристаллов из-за чрезмерно большого количества зародышей кристаллизации, образующихся при высокой степени наполнения короткими волокнами. Введение добавок органоглины приводит к незначительному росту кристалличности высоконаполненного композита и практически не изменяет ее, судя по значениям интенсивности пика при $2\theta \approx 21,25^\circ$ для ПКМ, содержащих 15 % БВ (табл. 2, рис. 1, *b*).

Полученные методом РСА данные свидетельствуют о влиянии коротких БВ на расслаивание C130B в гибридном композите и проявлении выраженного нуклеирующего действия органоглины в поверхностных слоях литевых блоков по отношению к кристаллизации ПА6 в композитах ПА6/БВ–35 %. Представляло интерес оценить степень структурных изменений в объеме полиамидной матрицы при гибридном наполнении, используя метод ДСК.

Анализ материалов методом дифференциальной сканирующей калориметрии. В отличие от РСА, данные которого позволяют судить о структуре поверхностных слоев литевых блоков из композитов (эксперименты выполнены на дисках, используемых для измерения усадки), в исследованиях по анализу структуры методом ДСК использованы центральные слои средней части брусков толщиной 5 мм, примененных для оценки значений ударной вязкости.

В центральных слоях литевых блоков, удаленных от холодных стенок формирующих элементов технологической оснастки, кристаллизация протекает более полно и в меньшей степени зависит от сдвиговых воздействий на расплав при заполнении оформляющей полости формы. Из представленных в табл. 3 и на рис. 2 данных, вопреки ожиданию, следует, что добавки органоглин к композиту ПА6/БВ не только не ускоряют, но даже замедляют кристаллизацию полиамида. Так, из табл. 3 видно, что максимальное значение $T_{кр}$ характерно для состава I (ПА6/БВ–35 %), не содержащего органоглины. Введение добавок органоглины как в высоконаполненный, так и в малонаполненный БВ ПА6 сопровождается снижением $T_{кр}$, т. е. для гибридно наполненных композитов требуется более сильное переохлаждение расплава для кристаллизации полиамида. В гибридно наполненных композитах ПА6 имеет также несколько пониженную кристалличность по сравнению с материалами, содержащими только БВ (табл. 3).

Т а б л и ц а 3. Значение параметров, характеризующих плавление и кристаллизацию ПА6 по данным ДСК
 Table 3. Values of the parameters characterizing the melting and crystallization of PA6 according to the differential scanning calorimetry data

Материал (цифровые обозначения согласно табл. 1) Material (Numerical designation according to Table 1)	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{кр}}, \text{Дж/г}$	$\alpha, \%$
ПА6*	224,5	—	186,2	48,6	—
I	217,8 / 223,3	44,0	189,9	50,1	18,3
II	213,5 / 219,9	43,6	188,1	53,6	18,2
III	213,5 / 222,3	39,7	187,2	53,7	16,6
IV	213,5 / 221,8	35,7	186,5	48,7	14,9
V	213,6 / 220,2	35,7	187,6	48,0	14,9
VI	216,4 / 221,7	45,4	188,4	51,9	18,9
VII	213,1 / 219,7	43,0	185,1	48,8	17,9
VIII	213,6 / 219,7	38,6	185,4	48,8	16,1
IX	213,7 / 219,4	37,4	186,9	48,9	16,7
X	213,2 / 218,7	37,4	185,8	43,3	16,7

П р и м е ч а н и е: * – значения параметров приняты согласно работе [6]; теплоты плавления полностью закристаллизованного ПА6 с моноклинной и гексагональными кристаллическими фазами составляют соответственно 241 и 239 Дж/г [13].

Н o t e: * – the parameter values are taken according to [6]; the melting heats of fully crystallized PA6 with monoclinic and hexagonal phases are equal to 241 and 239 J/g, respectively [13].

Таким образом, повышение прочностных характеристик ПА6 при его гибридном наполнении не объясняется ростом кристалличности связующего. Одной из важнейших причин может быть интенсификация межфазной адгезии в системе полиамид/наполнитель при введении органоглины. Вследствие этого ограничивается молекулярная подвижность и затормаживается рост кристаллитов, несмотря на активное нуклеирование кристаллизации наночастицами [2; 6].

Одним из следствий активных межфазных взаимодействий полиамидной матрицы с поверхностью наполнителя является наличие мультиплетных пиков плавления в композитах (табл. 3, рис. 2). Причина появления низкотемпературного пика плавления при $\approx 213\text{--}218^\circ\text{C}$, видимо, связана с образованием менее плотно упакованных кристаллитов вблизи межфазной поверхности вследствие адсорбционного взаимодействия с наполнителем.

Анализ материалов методом ДМА. Сказанное выше подтверждается результатами анализа материалов методом ДМА (рис. 3).

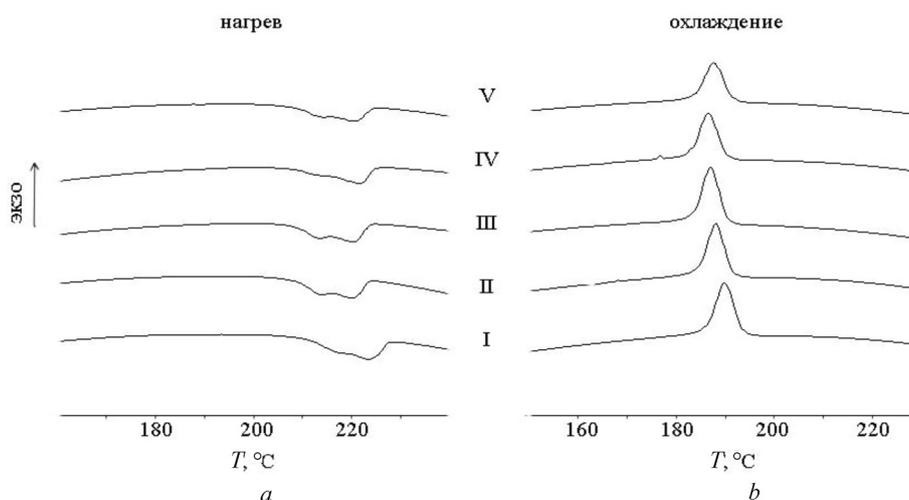


Рис. 2. Кривые ДСК при нагреве (а) и охлаждении образцов (б): обозначения кривых – составы согласно табл. 1
 Fig. 2. Curves for scanning calorimetry data at heating (a) and cooling of samples (b): the curves denote the compositions according to Table 1

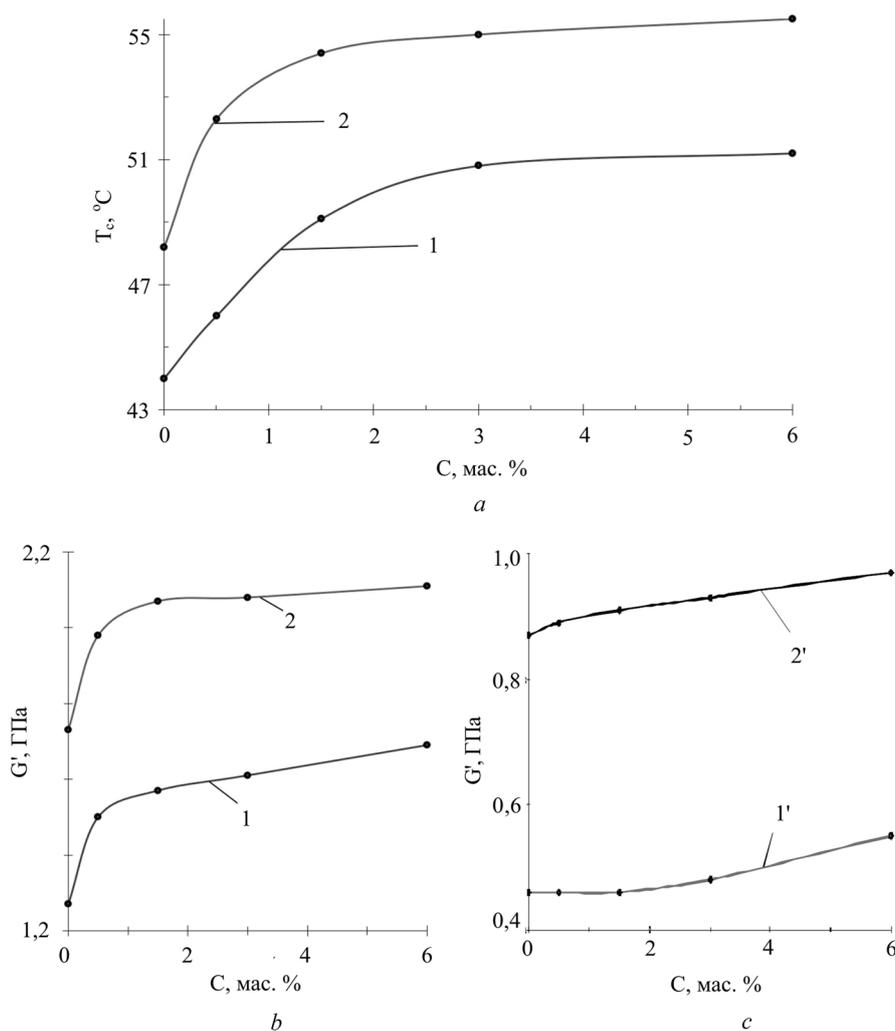


Рис. 3. Влияние концентрации CI30B на значения температуры стеклования (a) и динамического модуля сдвига (b, c) ПКМ; a – концентрация БВ 15 % (1) и 35 % (2); b, c – концентрация БВ 15 % (1, 1') и 35 % (2, 2'), температура испытаний (1, 2) – 30 °С, (1', 2') – 160 °С

Fig. 3. Influence of the CI30B concentration on the values of glass-transition temperature (a) and dynamic shear modulus (b, c) of polymer composite materials; a – basalt fiber concentration is 15 % (1) and 35 % (2); b, c – basalt fiber concentration is 15 % (1, 1') and 35 % (2, 2'), test temperature (1, 2) – 30 °С, (1', 2') – 160 °С

Как видно из рис. 3, a, повышение концентрации органоглины в композите сопровождается ростом температуры стеклования (T_g) аморфной фазы ПА6 независимо от концентрации БВ в материале. Данный факт – несомненное следствие ограничения сегментальной подвижности в аморфной фазе ПА6 при введении добавок органоглины. Вследствие интенсивного межфазного взаимодействия фрагментов макромолекул с поверхностью наночастиц должна повышаться деформационная теплостойкость гибридно наполненных композитов по сравнению с материалами ПА6/БВ, что фиксируется методом ДМА по повышенному уровню значений динамического модуля сдвига композитов ПА6/БВ/CI30B при $T = 160$ °С, существенно превышающей T_g полиамида 6 (рис. 3).

Таким образом, при гибридном наполнении ПА6 коротким БВ и наночастицами глины реализуется синергический эффект упрочнения материала. Степень взаимовлияния компонентов на свойства композитов определяется их концентрацией. При относительно низкой (15 %) концентрации БВ введение малых (0,5–1,5 %) добавок органоглины приводит к сильному (в 2,4–2,7 раз) росту ударной вязкости композитов.

Независимо от концентрации БВ добавки органоглины способствуют снижению усадки материала, росту T_g и модуля упругости, что фиксируется методом ДМА по значениям динамиче-

ского модуля сдвига при температуре, когда аморфная фаза ПА6 находится в стеклообразном или высокоэластическом состоянии. Наблюдаемые эффекты объясняются интенсивным межфазным взаимодействием в системе полимер–поверхность частиц гибридного наполнителя.

Полученные данные предопределяют необходимость проведения расширенных исследований по установлению механизмов упрочнения термопластов при их гибридном наполнении наночастицами и волокнами и научного обоснования технологии конкурентоспособных армированных композитов.

Список использованных источников

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / М. Л. Кербер [и др.]; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
2. Песецкий, С. С. Нанокompозиты, получаемые диспергированием слоистых силикатов в расплавах полимеров / С. С. Песецкий, С. П. Богданович, Н. К. Мышкин // Полимерные материалы и технологии. – 2015. – Т. 1, № 1. – С. 7–37.
3. Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites / Shang-Han Wu [et al.] // Mater. Lett. – 2001. – Vol. 49, N 6. – P. 327–333. doi.org/10.1016/s0167-577x(00)00394-3.
4. Cho, J. W. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding / J. W. Cho, D. R. Paul // Polymer. – 2001. – Vol. 42, N 3. – P. 1083–1094. doi.org/10.1016/s0032-3861(00)00380-3.
5. Песецкий, С. С. Гибридные микро- и нанонаполнители для конструкционных пластиков: синергизм армирующего действия / С. С. Песецкий // Полимерные материалы и технологии. – 2015. – Т. 1, № 2. – С. 5.
6. О влиянии избытка ПАВ в органоглине на структуру и свойства нанокompозитов на основе ПА6, полученных методом реакционной экструзии / Т. М. Содылева [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2016. – Т. 2, № 1. – С. 36–46.
7. Agabekov, V. V. Effect of nanodisperse carbon fillers and isocyanate chain extender on structure and properties of poly(ethylene terephthalate) / V. V. Agabekov, V. V. Golubovich, S. S. Pesetskii // Journal of Nanomaterials. Special issue on Synthesis, Properties, and Applications of Polymeric Nanocomposites. – 2012. – Vol. 2012. – Article ID 870307. – 7 p. doi.org/10.1155/2012/870307.
8. Полимерные смеси: в 2 т. / под ред. Д. П. Пола, К. Б. Бакнелла; пер. с англ. – М.: Мир, 1981.
9. Pavlidou, S. A review on polymer-layered silicate nanocomposites / S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides // Progress in Polymer Science. – 2008. – Vol. 33, N 12. – P. 1119–1198. doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008.
10. Liu, X. Polyamide 66/clay nanocomposites via melt intercalation / X. Liu, Q. Wu // Macromolecular Materials and Engineering. – 2002. – Vol. 287, N 3. – P. 180–186. doi.org/10.1002/1439-2054(20020301)287:3%3C180::aid-mame180%3E3.0.co;2-t.
11. Zerda, A. S. Intercalated clay nanocomposites: morphology, mechanics and fracture behavior / A. S. Zerda, A. J. Lesser // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2001. – Vol. 39, N 11. – P. 1137–1146. doi.org/10.1002/polb.1090.
12. Песецкий, С. С. Холодная кристаллизация полиэтилентерефталата в смесях с полибутилентерефталатом, армированных стекловолокном / С. С. Песецкий, В. В. Дубровский, В. Н. Коваль // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2011. – Т. 55, № 4. – С. 106–112.
13. Influence of cooling rate on a structure of PA6 / S. S. Pesetskii [et al.] // European Polymer J. – 2005. – Vol. 41, N 6. – P. 1380–1390. doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.12.009.

References

1. Kerber M. L., Vinogradov V. M., Golovkin G. S., Gorbatkina Yu. A., Kryzhanovskii V. K. *Polymer composite materials*. Saint Petersburg, Professiya Publ., 2008. 560 p. (in Russian).
2. Pesetskii S. S., Bogdanovich S. P., Myshkin N. K. Nanocomposites prepared by dispersing layered silicates in polymer melt (review). *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 7–37 (in Russian).
3. Shang-Han Wu, Feng-Yih Wang, Chen-Chi. M. Ma, Wen-Chi Chang, Chun-Ting Kuo, Hsu-Chiang Kuan, Wei-Jen Chen. Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites. *Materials Letters*, 2001, vol. 49, no. 6, pp. 327–333. doi.org/10.1016/s0167-577x(00)00394-3.
4. Cho J. W., Paul D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*, 2001, vol. 42, no. 3, pp. 1083–1094. doi.org/10.1016/s0032-3861(00)00380-3.
5. Pesetskii S. S. Hybrid micro- and nanofilling of structural plastics: synergism of reinforcing. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2015, vol. 1, no. 2, pp. 5 (in Russian).
6. Sodyleva T. M., Kuznetsova Yu. S., Bogdanovich S. P., Okhlopkova A. A., Pesetskii S. S. On effect of excess surfactant in the organoclay on properties of nanocomposites based on PA6, obtained by reactive extrusion. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2016, vol. 2, no. 1, pp. 36–46 (in Russian).
7. Agabekov V. V., Golubovich V. V., Pesetskii S. S. Effect of nanodisperse carbon fillers and isocyanate chain extender on structure and properties of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Nanomaterials. Special issue on Synthesis, Properties, and Applications of Polymeric Nanocomposites*, 2012, vol. 2012, article ID 870307. 7 p. doi.org/10.1155/2012/870307.

8. Paul D. R., Bucknal C. B. *Polymer Blends*. New York, Academic Press, 1978, 2 volumes.
9. Pavlidou S., Papaspyrides C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 2008, vol. 33, no. 12, pp. 1119–1198. doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008.
10. Liu X., Wu Q. Polyamide 66/clay nanocomposites via melt intercalation. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2002, vol. 287, no. 3, pp. 180–186. doi.org/10.1002/1439-2054(20020301)287:3%3C180::aid-mame180%3E3.0.co;2-t.
11. Zerda A. S., Lesser A. J. Intercalated clay nanocomposites: morphology, mechanics and fracture behavior. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2001, vol. 39, no. 11, pp. 1137–1146. doi.org/10.1002/polb.1090.
12. Pesetskii S. S., Dubrovski V. V., Koval V. N. Cold crystallization of polyethyleneterephthalate mixed with polybutyleneterephthalate reinforced with glass fiber. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2011, vol. 55, no. 4, pp. 106–112 (in Russian).
13. Pesetskii S. S., Jurkowski B., Olkhov Yu. A., Bogdanovich S. P., Koval V. N. Influence of cooling rate on a structure of PA6. *European Polymer Journal*, 2005, vol. 41, no. 6, pp. 1380–1390. doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.12.009.

Информация об авторах

Песецкий Степан Степанович – член-корреспондент, д-р техн. наук, профессор, заведующий отделом, Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32-а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: otdel5mpri@tut.by.

Богданович Сергей Павлович – канд. техн. наук, доцент, вед. науч. сотрудник, Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32-а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: otdel5mpri@tut.by.

Содылева Татьяна Михайловна – мл. науч. сотрудник, Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32-а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: otdel5mpri@tut.by.

Для цитирования

Песецкий, С. С. Упрочнение полиамида 6 при гибридном наполнении коротким базальтовым волокном и наноглиной / С. С. Песецкий, С. П. Богданович, Т. М. Содылева // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 2. – С. 74–83.

Information about the authors

Pesetskii Stepan Stepanovich – Corresponding Member, D. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Department, V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., 246050, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: otdel5mpri@tut.by.

Bogdanovich Sergei Pavlovich – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, Leading researcher, V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., 246050, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: otdel5mpri@tut.by.

Sodyleva Tatiana Mikhailovna – Junior researcher, V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., 246050, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: otdel5mpri@tut.by.

For citation

Pesetskii S. S., Bogdanovich S. P., Sodyleva T. M. Polyamide 6 reinforcement by hybrid short basalt fiber and organoclay filling. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2017, vol. 61, no. 2, pp. 74–83 (in Russian).