

УПРОЧНЕНИЕ ПОЛИАМИДА 6 И ЕГО КОМПОЗИТОВ С МОНТМОРИЛЛОНИТОМ ДОБАВКАМИ МАЛЕИНИЗИРОВАННОГО НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИБУТАДИЕНОвого КАУЧУКА

© В. Н. Адери́ха, В. Н. Кова́ль

Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси,
246050, Беларусь, г. Гомель, ул. Кирова, д. 32а
E-mail: vnad@tut.by

Поступила в Редакцию 31 мая 2022 г.

После доработки 22 июня 2022 г.

Принята к публикации 27 июля 2022 г.

Исследовано влияние добавки малеинизированного низкомолекулярного полибутадиенового каучука на структуру и механические свойства полиамида 6 и его композитов с исходным и органофилизированным монтмориллонитом. Композиты получали смешением в расплаве на двухшнековом экструдере, образцы для исследований изготавливали литьем под давлением, структуру и свойства композитов изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа, динамического механического анализа и механических испытаний. Установлено, что модифицирование полиамида добавкой малеинизированного каучука повышает прочность, модули упругости при растяжении и изгибе, напряжение вытяжки и предельное удлинение при растяжении. Структурные изменения проявляются снижением показателя текучести расплава на 2 порядка и тангенса угла механических потерь при температуре выше температуры стеклования, свидетельствующих об увеличении молекулярного веса полимера. При совместном введении монтмориллонита и малеинизированного каучука характер изменения реологических и прочностных характеристик нанокомпозитов аналогичен изменениям, наблюдаемым при модифицировании ненаполненного полиамида 6. Согласно данным рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии, при переработке расплавов модифицированных композитов наблюдается повышение степени эксфолиации глины и ориентации ее частиц, что обеспечивает дополнительное повышение модуля упругости и прочности при изгибе по сравнению с аналогичными показателями при растяжении благодаря преимущественно нормальной ориентации частиц глины по отношению к изгибающему напряжению.

Ключевые слова: полиамид 6; малеинизированный каучук; упрочнение; удлинение цепи; эксфолиация; ориентация

DOI: 10.31857/S0044461822050073, EDN: DIVLCV

Полиамид 6 является одним из наиболее широко применяемых инженерных пластиков благодаря выигрышному сочетанию высоких прочностных и трибологических характеристик, технологичности, низкой стоимости. Использование волокнистых и дисперсных наполнителей позволило создать широкую гамму композиционных материалов на его основе с высокими прочностными характеристиками и улучшенными хладо- и теплостойкостью, однако задача создания новых материалов на его основе с улучшенными показателями свойств продолжает сохранять свою актуальность.

Одним из эффективных методов модифицирования поликонденсационных полимеров и полиамидов, в частности, является применение бифункциональных и многофункциональных удлинителей цепи, позволяющих увеличить молекулярный вес в реакциях линейного удлинения цепи при взаимодействии концевых групп с диизоцианатами, бислактамами, диангидридами, бисоксазолинами [1–4] или в реакциях ветвления/сшивания при взаимодействии с многофункциональными удлинителями цепи, представленных олигомерами с высоким содержанием реакционноспособных изоцианатных, эпоксидных,

малеинангидридных групп [5–7]. Последние применяются преимущественно в технологии рециклинга, но могут использоваться и для повышения комплекса свойств исходных полимеров и их композитов [6–9].

Использование многофункциональных удлинителей цепи олигомерного типа в качестве модификаторов представляет наибольший интерес, поскольку благодаря высокой концентрации реакционноспособных групп молекулы многофункциональных удлинителей цепи способны вступать во взаимодействие с несколькими макромолекулами полимера с образованием разветвленных и даже сшитых структур, что повышает вязкость и прочность расплавов, а также вязкость разрушения полученных материалов. В случае полиамидов высокую эффективность демонстрируют многофункциональные удлинители цепи с малеинангидридными группами [7]. Их применение способно улучшить показатели свойств как полимерных смесей, так и композитов и особенно перспективно при использовании наполнителей полярной природы с поверхностными функциональными группами, например силанольными. Взаимодействие макромолекул и многофункционального удлинителя цепи с образованием ковалентных либо водородных связей усиливает взаимодействие полимер–наполнитель, улучшает смачивание и передачу напряжения от полимерной матрицы к наполнителю, что и лежит в основе эффекта упрочнения полимерных композитов. При использовании в качестве наполнителей слоистых силикатов эффект может дополнительно возрастать за счет повышения степени эксфолиации наполнителя вследствие существенно большего повышения вязкости расплавов и, как следствие, сдвиговых напряжений [5, 7–9]. Подобный эффект увеличения степени эксфолиации органоглин при повышении молекулярного веса и вязкости расплава полиамида 6 ранее отмечали Fornes с соавт. [10].

Цель работы — исследовать влияние малеинизированного низкомолекулярного полибутадиенового каучука на структуру и свойства полиамида 6 и его нанокомпозитов с исходным и органофилизированным монтмориллонитом.

Экспериментальная часть

В работе использовали полиамид 6 (ОАО «Гродноазот») с показателем текучести расплава 10.2 г/10 мин при 250°C и нагрузке 2.16 кг. В качестве функционализированного каучука использовали малеинизированный низкомолекулярный полибутадиеновый каучук СКДН-М (ООО Предприятие «ДОРОС») с условной вязкостью 620 с при 50°C по вискозиметру

ВЗ-246 для сопла диаметром 6 мм, содержащий ~6.9 мас% привитых групп малеинового ангидрида. В качестве наполнителя использовали монтмориллонит марки Cloisite-Na⁺ и органофилизированный монтмориллонит марки Cloisite-30B (Southern Clay Company). В качестве антиоксиданта применяли азотсодержащий стерически затрудненный фенольный антиоксидант Irganox 1098 (BASF) — N, N'-гексан-1,6-диил-бис[3-(3,5-ди-*т*-мет-бутил-4-гидроксифенилпропионамид)] в количестве 0.2 мас%.

Полимерные композиты получали реакционной экструзией механической смеси компонентов на экструзионно-грануляционной линии на основе двухшнекового экструдера TSSK-35/40 с однонаправленным вращением шнеков (диаметр шнеков — 35 мм, отношение длины к диаметру — 40, Zhangjiagang Jorbin Machinery) при температурах по зонам экструдера 220–260°C и скорости вращения шнеков 300 об·мин⁻¹. Полиамид и его композиты перед переработкой сушили в течение 2–3 ч в потоке горячего воздуха при 110°C. Составы композитов в порядке экструдирования и их обозначение приведены в табл. 1. В целях гомогенизации состава полученный экструдат усредняли перемешиванием. Контроль состава полученных композитов осуществляли пиролизом на воздухе (500°C, 1 ч) литников лопаток для испытаний на растяжение массой 0.4–1.0 г. Фактическое содержание глины, рассчитанное по массе коксового остатка после отжига, отличается от расчетного и приведено в табл. 1, что учитывалось при интерпретации результатов испытаний.

Образцы для испытаний изготавливали литьем под давлением на термопластавтомате EN-30 (Cheng Heng Industrial Co.) в необогреваемую форму при температуре расплава 245°C.

Показатели прочности при растяжении определяли на образцах тип 1А не ранее чем через 16 ч после изготовления.* Испытания проводили на машине FYWN-5K (Labthink Co.) при скорости перемещения подвижного захвата 500 мм·мин⁻¹, результаты измерений подвергали статистической обработке, представленные данные являются средними серии четырех параллельных измерений. Работу разрушения оценивали по площади под кривой напряжение–деформация при растяжении. Изгибающее напряжение при заданном значении прогиба (1.5 толщины образца) и модуль упругости при изгибе определяли на образцах в виде брусков размером 4 × 10 × 80 мм

* ГОСТ 11262–2017. Пластмассы. Метод испытания на растяжение.

Таблица 1
Состав композитов

Номер состава	Обозначение состава	Полиамид, %	Cloisite-Na ⁺ , %	Cloisite-30B, %	Каучук, %	Irganox 1098, %	Масса остатка после отжига на воздухе в течение 1 ч при 500°C К, %
1	Полиамид 6	99.8	0	0	0	0.2	0
2	Полиамид/Cloisite-Na ⁺	96.8	3.0	0	0	0.2	1.9
3	Полиамид/каучук	96.8	—	0	3.0	0.2	0.2
4	Полиамид/каучук/Cloisite-Na ⁺	93.8	3.0	0	3.0	0.2	1.19
5	Полиамид/Cloisite-30B	96.8	—	3.0	0	0.2	2.41
6	Полиамид/каучук/Cloisite-30B	93.8	—	3.0	3.0	0.2	3.42

при скорости перемещения индентора 1 мм·мин⁻¹. * Ударную вязкость по Шарпи с острым надрезом определяли на маятниковом копре PIT 550J (Shenzhen Wance Testing Machine Co.) при температуре 23°C. **

Температуры максимумов скорости процессов плавления, кристаллизации и их энтальпии определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 214 Polyma (NETZSCH-Gerätebau GmbH) при скорости нагрева–охлаждения 10 град·мин⁻¹ в атмосфере азота в интервале температур 20–260°C с выдержкой при 260°C в течение 1 мин. В качестве образцов использовали срезы из объема литьевых образцов. Степень кристалличности рассчитывали по формуле

$$\chi = \frac{\Delta H_{\text{эксп}} M_{\text{па}}}{H_0 M_{\text{обр}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{эксп}}$ — измеренное значение энтальпии, H_0 — энтальпия плавления полностью кристаллического полиамида (240 Дж·г⁻¹ [11]), $M_{\text{па}}$ — содержание полиамида 6 в образце с учетом результатов отжига, $M_{\text{обр}}$ — масса образца.

В расчетах использовали энтальпию пика кристаллизации в интервале 150–200°C первого цикла нагрева–охлаждения.

Реологическое поведение расплавов композитов оценивали по значениям показателя текучести расплава, определяемым на приборе 5MPCA (RAY-RAN TEST EQUIPMENT Ltd) при температуре 250°C и нагрузке 21.6 Н (диаметр капилляра 2.095 мм, дли-

* ГОСТ 4648–2014. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб. ГОСТ 9550–81. Пластмассы Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе.

** ГОСТ 4647–2015. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи.

тельность выдержки расплава в плавильном цилиндре прибора 4 мин). ***

Рентгеноструктурный анализ выполняли на литьевых образцах в виде дисков диаметром 50 мм и толщиной 2 мм на приборе GNR APD 2000 PRO (G.N.R. s.r.l.) при использовании излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ нм) в диапазоне углов отражения $2\theta = 2^\circ\text{--}30^\circ$ с шагом сканирования 0.05° и временем на точку 0.5 с. При проведении расчетов интенсивность рефлексов корректировали на величину сигнала аморфного гало. Межплоскостное расстояние d рассчитывали по формуле Брэгга:

$$\sin\theta = n\lambda/2d. \quad (2)$$

Обсуждение результатов

Введение в полиамид исходного и органофилизированного монтмориллонита (составы № 2, 5) снижает показатель текучести расплава на 15–20%, тогда как введение аналогичных количеств функционализированного каучука снижает ПТР в ~20–80 раз (табл. 2).

Наиболее вероятной причиной резкого увеличения вязкости расплава как при введении функционализированного каучука (уменьшение показателя текучести расплава более чем в 50 раз), так и при совместном введении функционализированного каучука и глины (~80 раз у композита полиамид/каучук/Cloisite-Na⁺) является увеличение молекулярного веса полиамида за счет реакций линейного роста и преимущественно длинноцепного ветвления макромолекул вследствие взаимодействия карбоксильных групп каучука, образующихся из малеинангидридных групп в присут-

*** ГОСТ 11645–73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов.

Таблица 2
Показатель текучести расплава и коксовый остаток композитов

Показатель	Полиамид	Полиамид/ Cloisite-Na ⁺	Полиамид/ каучук	Полиамид/ каучук/ Cloisite-Na ⁺	Полиамид/ Cloisite-30В	Полиамид/ каучук/ Cloisite-30В
Показатель текучести расплава, г/10 мин	10.24	8.72	0.19	0.13	7.65	0.45
Коксовый остаток при прокаливании К, мас%	0	1.9	0.2	1.19	2.41	3.42

ствии следов воды, с концевыми amino- и образующимися при термическом распаде основной цепи полиамида амидными группами согласно схемам, предложенным в [8, 12]. Несмотря на более высокое содержание наполнителя, снижение показателя текучести расплава у композита полиамид/каучук/Cloisite-30В заметно слабее по сравнению с исходным полиамидом (примерно в 20 раз), чем у аналогичного композита полиамид/каучук/Cloisite-Na⁺, что может быть обусловлено влиянием поверхностно-активных веществ в составе Cloisite-30В на взаимодействие каучука с полиамидом и Cloisite-Na⁺.

Исходный полиамид характеризуется рефлексом при $2\theta \approx 21.2^\circ$, относительно малая интенсивность которого свидетельствует о слабой упорядоченности надмолекулярной структуры и значительной аморфизации поверхностного слоя образца вследствие высокой скорости охлаждения расплава при литье в необогреваемую форму. Его положение и отсутствие других рефлексов свидетельствует о наличии небольшого количества γ -кристаллической формы полиамида, предпочтительно образующейся при высоких скоростях охлаждения расплава [11]. Судя по росту интенсивности рефлекса при 21.2° , содержание γ -кристаллической формы в поверхностном слое увеличивается пропорционально содержанию глины в композитах в соответствии с представлениями о гетерофазном инициировании поверхности частиц глины кристаллизации полиамида в γ -форме [13, 14]. Его интенсивность возрастает и для состава полиамид/каучук, в котором вопреки плану эксперимента присутствует «следовое» (0.2%) количество Cloisite-Na⁺ после экструзии состава № 2 полиамид/монтмориллонит.

Наряду с рефлексом полиамида при $2\theta \approx 21.2^\circ$ на дифрактограммах композитов, модифицированных каучуком, наблюдаются рефлексы при $2\theta \approx 20.1^\circ$ и $2\theta \approx 23.4^\circ$, относящиеся к α -кристаллической форме полиамида [11], интенсивность которых выше в композитах полиамид/каучук/Cloisite-Na⁺ по сравнению с полиамид/каучук/Cloisite-30В (рис. 1, зависимости 4, 6). Это указывает на стимуляцию каучуком

кристаллизации полиамида в α -форме вследствие снижения скорости кристаллизации [11], вызванного резким ростом вязкости расплава (табл. 1), с одной стороны, и, предположительно, частичного экранирования поверхности монтмориллонита (хемо)-сорбированным слоем каучука, снижающего концентрацию центров гетерофазной кристаллизации полиамида в γ -форме, с другой. В пользу этого также свидетельствует снижение интенсивности рефлексов α -кристаллической формы полиамида при замене исходного Cloisite-Na⁺ на Cloisite-30В, органотифилизация поверхности которого, по-видимому, мешает адсорбции каучука и тормозит образование α -формы.

Рефлекс силикатного каркаса Cloisite-Na⁺ при $2\theta \approx 7.6^\circ$ (рис. 1), кривая 8; рис. 2) смещается в композите полиамид/Cloisite-Na⁺ к углу $2\theta \approx 4.63^\circ$, несколько меньшему, чем у исходного Cloisite-30В (кривая 7), и лишь незначительно превышает наблюдаемый у композита полиамид/Cloisite-30В ($2\theta \approx 4.53^\circ$), что свидетельствует о протекании интеркаляции и эксфолиации исходного Cloisite-Na⁺ в процессе расплавной экструзии.

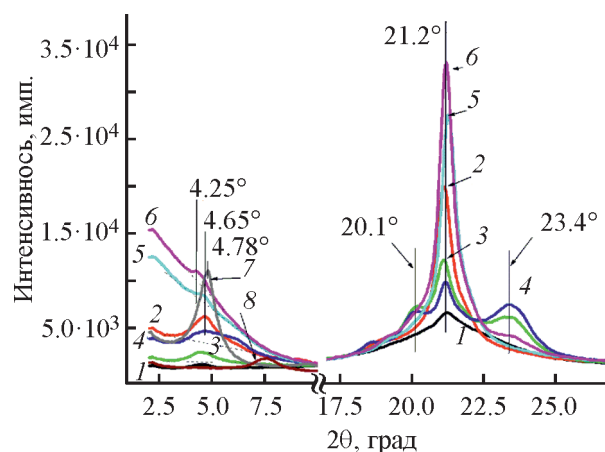


Рис. 1. Дифрактограммы полиамида 6 (1) и его композитов полиамид/Cloisite-Na⁺ (2), полиамид/каучук (3), полиамид/каучук/Cloisite-Na⁺ (4), полиамид/Cloisite-30В (5) и полиамид/каучук/Cloisite-30В (6), Cloisite-30В (7) и Cloisite-Na⁺ (8).

Таблица 3

Угол отражения 2θ , интенсивность рефлекса силикатного каркаса и межслоевое расстояние исследуемых материалов

Показатель	Cloisite- Na^+	Cloisite-30В	Полиамид	Полиамид/ Cloisite- Na^+	Полиамид/ каучук	Полиамид/ каучук/ Cloisite- Na^+	Полиамид/ Cloisite-30В	Полиамид/ каучук/ Cloisite-30В
2θ , град	7.6	4.78	4.5	4.63	4.33	4.6	4.53	4.25
Абсолютная интенсивность при 2θ , имп.	1704	11022	1016	5070	1180	3550	7404	10014
Относительная интенсивность рефлекса при 2θ , имп.	1172	8624	438	2932	1023	1848	733	1026
Межслоевое расстояние, нм	1.16	1.85	н.п.	1.91	2.04	1.92	1.96	2.07
Коксовый остаток при прокаливании К, мас%	н.д.	н.д.	0	1.9	0.2	1.19	2.41	3.42

Примечание. н.п. — неприменимо, н.д. — нет данных.

Интенсивность рефлекса относительно фонового отражения у композитов с Cloisite- Na^+ существенно выше, чем у композитов с Cloisite-30В, при меньшем фактическом наполнении (рис. 1, табл. 3), что говорит о большем содержании многослойных частиц, т. е. относительно слабой эксфолиации немодифицированной глины. Рефлекс дифрактограммы состава полиамид/каучук/Cloisite- Na^+ (рис. 1, кривая 4) размыт и менее симметричен по сравнению с составами полиамид/каучук и полиамид/ Cloisite- Na^+ , что обусловлено образованием интеркалатов с расширенным диапазоном межслоевых расстояний, вероятной причиной чего является рост вязкости расплава, повышающий сдвиговые напряжения при экструзии и литье [10], и усиление взаимодействия наполнителя с матрицей, модифицированной адгезионно-активным каучуком. Наиболее эффективно диспергирование наполнителя с преобладанием эксфолиации протекает при одновременном введении каучука и органоглины в композите полиамид/каучук/Cloisite-30В, о чем свидетельствуют смещение рефлекса в сторону малых углов по сравнению с нанокompозитом полиамид/ Cloisite-30В с $2\theta \approx 4.53^\circ$ к $\sim 4.25^\circ$, соответствующее росту межслоевого расстояния с 1.96 до 2.07 нм (табл. 3), и малая интенсивность рефлекса относительно фонового отражения при большем содержании наполнителя, указывающая на снижение толщины частиц глины.

Отметим, что зависимость интенсивности рефлексов силикатного каркаса при $2\theta = 4.25^\circ - 4.7^\circ$ от фактического содержания глин носит линейный характер с коэффициентом корреляции $R = 0.996$, что

подтверждает результаты пиролиза и гомогенность состава композитов в литьевых образцах.

Температура кристаллизации в присутствии Cloisite- Na^+ у композита полиамид/Cloisite- Na^+ повышается, а при введении органофилизированного Cloisite-30В в композите полиамид/Cloisite-30В несколько снижается. Повышение данного показателя обычно объясняют иницированием гетерофазной кристаллизации полиамида поверхностью частиц глины, характерным для низких концентраций и (или) низких степеней ее эксфолиации и высоких скоростей охлаждения, при этом с ростом степени эксфолиации наполнителя может наблюдаться не ускорение, а торможение процесса (и снижение температуры

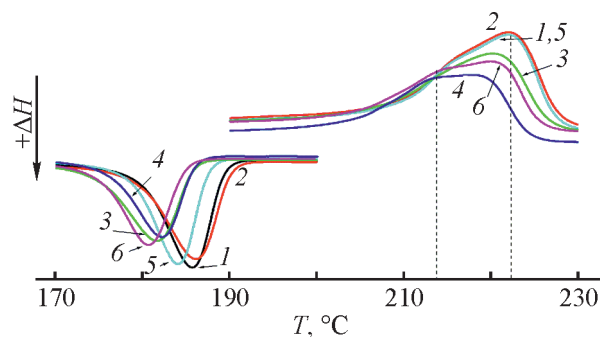


Рис. 2. Зависимость изменения энтальпии по данным дифференциальной сканирующей калориметрии при неизотермической кристаллизации и втором плавлении полиамида (1) и его композитов: полиамид/Cloisite- Na^+ (2), полиамид/каучук (3), полиамид/каучук/Cloisite- Na^+ (4), полиамид/Cloisite-30В (5), полиамид/каучук/Cloisite-30В (6).

кристаллизации), обусловленное стерическими эффектами [11, 15, 16].

Действительно, состав полиамид/Cloisite- Na^+ характеризуется более высокой скоростью неизоэнтальной кристаллизации полиамида с достижением минимальной величины половинного времени кристаллизации, максимальных значений температуры и степени кристалличности χ в исследуемом ряду (табл. 4), что свидетельствует об активном межфазном взаимодействии глины с полиамидом, обуславливающим предпочтительную кристаллизацию полиамида в γ -кристаллической форме [13, 14]. Напротив, в присутствии Cloisite-30В наблюдается небольшое уменьшение скорости кристаллизации с увеличением половинного времени кристаллизации, снижение температуры и степени кристалличности как по сравнению с композитом полиамид/Cloisite- Na^+ , так и в сравнении с исходным полиамидом, что с учетом близкого содержания наполнителя в указанных композитах обусловлено более полной эксфолиацией органоглины по сравнению с немодифицированным Cloisite- Na^+ (рис. 1) и диффузионным торможением укладки макроцепей.

Введение каучука замедляет кристаллизацию полиамида в большей степени, судя по увеличению половинного времени кристаллизации, снижению температуры более чем на 4°C и уменьшению степени кристалличности композита полиамид/каучук при следовом содержании Cloisite- Na^+ (табл. 4), причиной чему является упомянутый рост вязкости расплава при введении каучука, при этом дополнительное введение Cloisite- Na^+ (рис. 2, состав 4) не повышает, как в двухкомпонентном композите, а, напротив, еще больше снижает температуру и увеличивает время кристаллизации вследствие повышения эффектив-

ности диспергирования наполнителя и роста стерических затруднений.

Сопоставление значений температуры плавления и показателя текучести расплава показывает, что температура плавления монотонно снижается по мере увеличения вязкости расплава (с коэффициентом корреляции $R = 0.919$), что позволяет считать это следствием в первую очередь диффузионного торможения кристаллизации при охлаждении расплавов. На эндотермах плавления полиамида в трехкомпонентных композитах появляется выраженный перегиб при $\sim 214^\circ\text{C}$ (рис. 2, составы 4, 6), свидетельствующий об увеличении содержания в объеме композита γ -кристаллической формы по сравнению с α -формой ($T_{\text{пл}} \approx 220^\circ\text{C}$) [14, 15], что в соответствии с результатами рентгеноструктурного анализа может также быть обусловлено улучшением эксфолиации глины, инициирующей гетерофазную кристаллизацию полиамида в γ -кристаллической форме.

В области температуры стеклования введение силикатов снижает величину $\text{tg}\delta$ по сравнению с исходным полиамидом (рис. 3, кривые 2, 5, 6), что обусловлено ограничением сегментальной подвижности макромолекул аморфной фазы на границе кристаллит-аморфная фаза и аморфная фаза-силикат. Введение каучука в полиамид и его силикатсодержащие композиты несколько увеличивает величину $\text{tg}\delta$ относительно исходных составов.

В области высокоэластичности релаксационное поведение изучаемых композитов существенно различается и зависит от типа глины: у исходного полиамида и его композитов с Cloisite-30В $\text{tg}\delta$ в интервале $\sim 90\text{--}170^\circ\text{C}$ имеет повышенную величину по сравнению с композитами, содержащими Cloisite- Na^+ , что свидетельствует о повышенных механических

Таблица 4

Структурные характеристики по данным дифференциальной сканирующей калориметрии и показатель текучести расплава композитов

Показатель	Полиамид	Полиамид/ Cloisite- Na^+	Полиамид/ каучук	Полиамид/ каучук/ Cloisite- Na^+	Полиамид/ Cloisite-30В	Полиамид/ каучук/ Cloisite-30В
Коксовый остаток при прокаливании, мас%	0	1.9	0.2	1.19	2.41	3.42
Температура кристаллизации, $^\circ\text{C}$	185.6	186.1	181.8	181.5	184.2	180.9
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	222.0	221.6	219.9	218.3	222,0	219,7
Половинное время кристаллизации, мин	0.736	0.724	0.770	0.795	0.755	0.857
Степень кристалличности, %	33.45	34.03	32.35	31.14	31.48	31.55
Показатель текучести расплава, г/10 мин	10.24	8.72	0.19	0.13	7.65	0.45

потерях на внутреннее трение, вероятно обусловленных значительным содержанием пластификатора в составе органоглины. Снижение $\text{tg}\delta$ составов № 2–4 с исходным Cloisite- Na^+ ниже уровня наблюдаемого у полиамида, по-видимому, обусловлено уменьшением потерь вследствие роста молекулярного веса и сопутствующего снижения содержания хвостов макромолекул [17–19], а также интенсификации межфазного взаимодействия полиамида с Cloisite- Na^+ , достигающего максимума в случае композита полиамид/Cloisite- Na^+ , о чем свидетельствует повышение температуры и степени кристалличности по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (табл. 4). Увеличение молекулярного веса в присутствии каучука также проявляется небольшим повышением температуры перехода в вязкотекучее состояние композитов полиамида с органоглиной (рис. 3, кривые 5, 6).

Зависимости напряжение–деформация при растяжении полиамида и его композитов показывают (рис. 4), что вводимые добавки как каучука, так и глины повышают вязкость разрушения полиамида, модуль упругости, верхний и нижний пределы текучести, прочность и относительное удлинение при разрыве. Эффект от введения каучука сходен в композитах полиамид/каучук и полиамид/каучук/Cloisite- Na^+ (рис. 4, зависимости 3, 4) и также проявляет себя при растяжении ростом нижнего предела текучести (напряжения вытяжки), что связывают с ростом молекулярного веса, обуславливающим повышение плотности узлов зацеплений в физической или степени сшивки в химической сетке [20, 21], и, вероятно усилен в данном случае длинноцепным ветвлением. Кроме того, именно эти композиты характеризуются пониженной температурой плавления (табл. 3), свидетельствующей об уменьшении латеральной толщины

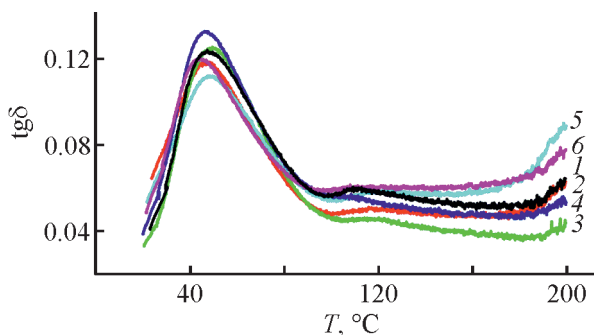


Рис. 3. Зависимость тангенса угла механических потерь полиамида (1) и его композитов: полиамид/Cloisite- Na^+ (2), полиамид/каучук (3), полиамид/каучук/Cloisite- Na^+ (4), полиамид/Cloisite-30B (5), полиамид/каучук/Cloisite-30B (6) — от температуры испытаний.

кристаллитов, а следовательно, обладают относительно мелкокристаллической структурой и повышенной плотностью сетки межмолекулярных зацеплений.

Композит полиамид/каучук/Cloisite-30B отличается от полиамид/каучук/Cloisite- Na^+ более низким относительным удлинением и отсутствием деформационного упрочнения при разрыве, вероятно, вследствие как более высокого содержания наполнителя (3.42 мас%), так и более эффективного расслоения органоглины (рис. 1), соответственно более высокой концентрации частиц наполнителя, выступающих препятствиями для распространения шейки. При этом композит, имеющий в своем составе каучук, превосходит аналогичный композит без него (рис. 4, кривые 5, 6) по относительному удлинению, работе разрушения при растяжении и ударной вязкости (табл. 5).

Обращает на себя внимание тот факт, что введение каучука в полиамид повышает прочность и модуль упругости при испытаниях на изгиб в гораздо большей степени, чем при растяжении (табл. 5). Относительный прирост прочности и модуля упругости при изгибе у композита полиамид/каучук/Cloisite- Na^+ достигает соответственно 47 и 46% (наполнение 1.2 мас%) и 74 и 94% у композита полиамид/каучук/Cloisite-30B (наполнение 3.42 мас%), тогда как при растяжении прирост модуля упругости не превышает 29%.

Такое различие, по-видимому, является следствием большей чувствительности полимерных композитов к росту трещин при растяжении, чем при сжатии [18], одной из составляющих напряжения изгиба.

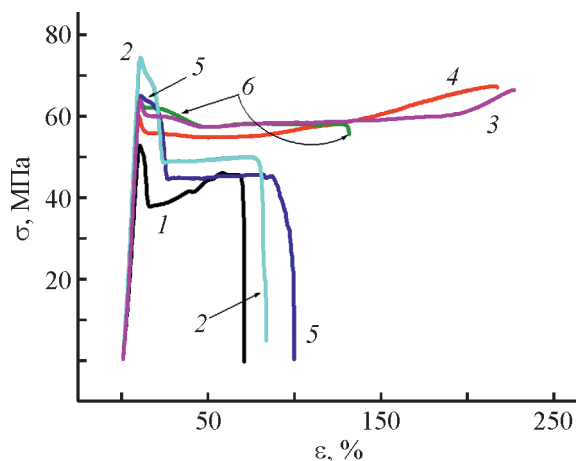


Рис. 4. Зависимость напряжение–деформация при растяжении исходного полиамида (1) и его композитов: полиамид/Cloisite- Na^+ (2), полиамид/каучук (3), полиамид/каучук/Cloisite- Na^+ (4), полиамид/Cloisite-30B (5), полиамид/каучук/Cloisite-30B (6).

Таблица 5
Механические характеристики полиамидных композитов

Состав	Верхний предел текучести при растяжении σ_b , МПа (%)	Относительное удлинение при разрыве ε_p , %	Нижний предел текучести при растяжении σ_b , МПа (%)	Разрушающее напряжение при растяжении σ_p , МПа	Изгибающее напряжение при заданной величине прогиба $\sigma_{из}$, МПа (%)	Модуль упругости при изгибе $E_{из}$, ГПа (%)	Модуль упругости при растяжении E_y , ГПа (%)	Работа растяжения, Дж	Ударная вязкость с надрезом по Шарпи А, кДж·м ⁻²	Коксовый остаток при прокаливании К, мас.%
Полиамид	56.5 ± 2.67 (100)	54.4 ± 19.9	40.0 ± 1.7 (100)	44.9 ± 3.2	52.75 ± 1.04 (100)	1.591 ± 0.047 (100.0)	3.087 ± 0.095 (100.0)	2191.5 ± 837.2	9.3 ± 0.3	0
Полиамид/ Cloisite-Na ⁺	72.2 ± 1.75 (128)	66.1 ± 40.4	47.1 ± 0.9	48.7 ± 1.5	74.48 ± 10.21 (141)	2.173 ± 0.196 (136.6)	3.746 ± 0.354 (121.3)	3922.7 ± 1568.7	7.0 ± 0.3	1.9
Полиамид/ каучук	64.1 ± 2.6 (113)	189.6 ± 48.2	55.9 ± 2.0 (140)	62.36 ± 3.6	73.07 ± 1.92 (139)	2.162 ± 0.112 (135.9)	3.5 ± 0.103 (113.4)	10992.3 ± 2993.7	11.16 ± 0.35	0.2
Полиамид/ каучук/ Cloisite-Na ⁺	66.3 ± 1.1 (117)	213.5 ± 8.6	55.8 ± 1.0 (140)	66.2 ± 0.8	77.78 ± 1.86 (147)	2.321 ± 0.043 (145.9)	3.367 ± 0.117 (109.1)	12362.7 ± 611.5	11.4 ± 0.26	1.19
Полиамид/ Cloisite-30B	66.4 ± 0.9 (117)	76.9 ± 27.6	45.5 ± 1.5	45.6 ± 0.6	85.93 ± 2.57 (163)	2.673 ± 0.088 (168.0)	3.982 ± 0.259 (129.0)	3324.2 ± 1350.5	8.2 ± 0.6	2.41
ПА6/каучук/ Cloisite-30B	63.1 ± 2.1 (112)	134.0 ± 33.3	56.8 ± 0.8 (142)	57.8 ± 0.6	91.84 ± 0.51 (174)	2.905 ± 0.007 (182.6)	3.955 ± 0.097 (128.1)	7595.6 ± 1916.8	10.4 ± 1.5	3.42

Кроме того, усиление эффекта армирования в трехкомпонентных композитах, вероятно, обусловлено влиянием ориентации частиц анизотропного слоистого наполнителя с учетом расположения литников в торце образцов. Вследствие этого преимущественно нормальная ориентация частиц по отношению к испытательному напряжению при изгибе обеспечивает максимальный вклад частиц высокомодульного наполнителя в показатели свойств композита, тогда как при продольной их ориентации при испытаниях на растяжение вклад наполнителя уменьшается.

Отметим, что по этой причине показатели прочности при изгибе более чувствительны к эффективности диспергирования наполнителя, что наиболее заметно при использовании исходного Cloisite-Na⁺. Средние значения прочности и модуля упругости при изгибе композита полиамид/каучук/Cloisite-Na⁺, содержащего 1.19% Cloisite-Na⁺ (77.78 ± 1.86 МПа и 2.321 ± 0.043 ГПа), оказываются выше, чем у содержащего 1.9% Cloisite-Na⁺ композита полиамид/Cloisite-Na⁺ (74.48 ± 10.21 МПа и 2.173 ± 0.196 ГПа) (табл. 5). Причина этого, по-видимому, заключается в повышении степени эксфолиации глины в присутствии каучука, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа по зависимости интенсивности малоуглового диффузного отражения при $2\theta = 2.1^\circ$ от содержания глины, величина которого должна быть пропорциональна площади поверхности

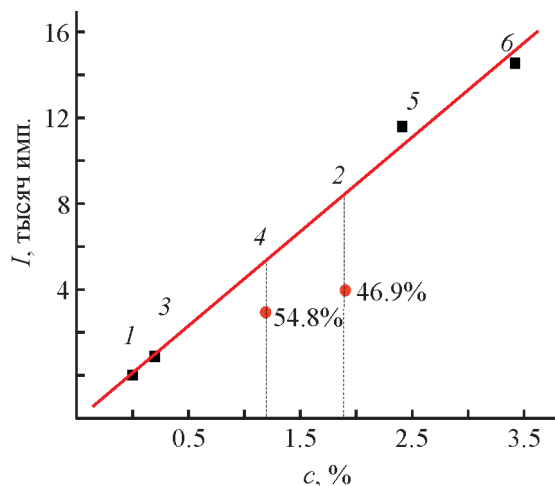
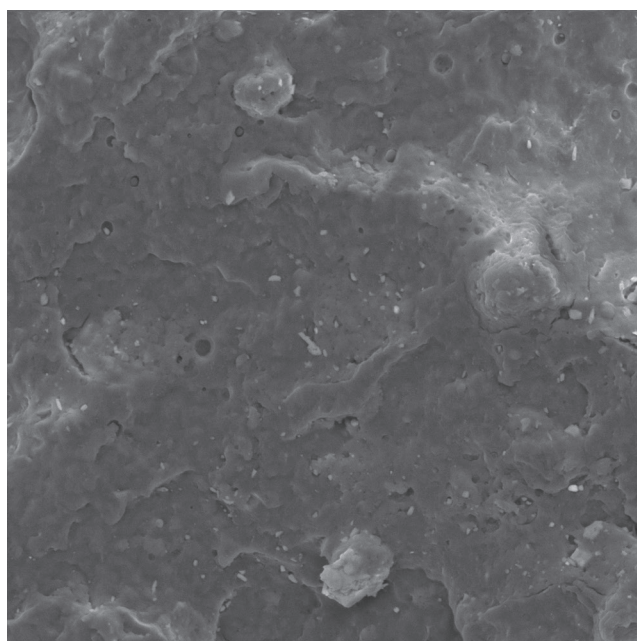


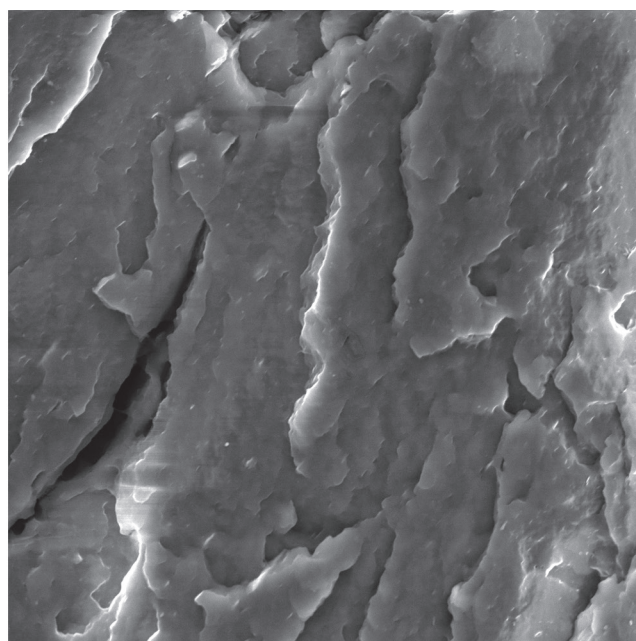
Рис. 5. Зависимость интенсивности диффузного отражения при $2\theta = 2.1^\circ$ для исходного полиамида (1) и его композитов: полиамид/Cloisite-Na⁺ (2), полиамид/каучук (3), полиамид/каучук/Cloisite-Na⁺ (4), полиамид/Cloisite-30В (5), полиамид/каучук/Cloisite-30В (6) — от фактического содержания глины.

частиц наполнителя при условии одинаковой эффективности диспергирования (рис. 5). Интенсивность отражения у композитов с монтмориллонитом ниже ожидаемой в предположении такого же уровня эксфолиации, как при использовании органоглины (указанный на графике коэффициент корреляции $R = 0.996$ рассчитан для составов № 1, 3, 5, 6). Оцененная та-



а

20 мкм



б

20 мкм

Рис. 6. Электронные микрофотографии поверхностей скола композитов полиамид/Cloisite-Na⁺ (а) и полиамид/каучук/Cloisite-Na⁺ (б).

ким образом относительная степень эксфолиации глины составляет ~48% для композита полиамид/Cloisite- Na^+ и увеличивается до ~57% для композита полиамид/каучук/Cloisite- Na^+ .

Различия в эффективности диспергирования Cloisite- Na^+ в присутствии каучука хорошо видны на изображениях сколов композитов (рис. 6). В композите полиамид/Cloisite- Na^+ наполнитель распределен в матрице достаточно равномерно в виде хаотично ориентированных частиц размером преимущественно 1–2 мкм, наряду с которыми присутствуют агломераты размером до 5–6 мкм (рис. 6, а). В присутствии каучука агломераты на поверхности скола не наблюдаются, наполнитель хорошо совмещен с матрицей и диспергирован до пластинок субмикрометровой толщины, ориентированных по направлению течения расплава (рис. 6, б). Это усиливает эффект армирования, снижает дефектность композитов и наряду с эффектом удлинения цепи способствует дополнительному упрочнению композитов. Материалы характеризуются повышенными по сравнению с аналогичными двухкомпонентными композитами пластичностью и ударной вязкостью, изменения которых симбатны величине работы разрушения при растяжении. Введение каучука в композит с органоглиной обеспечивает достоверное повышение ударной вязкости, несмотря на одновременный рост содержания наполнителя и жесткости.

Выводы

Исследовано влияние малеинизированного низкомолекулярного полибутадиенового каучука СКДН-М на структуру, реологические свойства расплава, статические и динамические механические характеристики полиамида 6 и его нанокompозитов с монтмориллонитом. Установлено, что модифицирование полиамида каучуком СКДН-М приводит к резкому росту вязкости расплава, что свидетельствует об эффективном удлинении и, возможно, ветвлении цепей полиамида и подтверждается снижением тангенса угла механических потерь в высокоэластическом состоянии. Это обеспечивает формирование полимерной матрицы с повышенной плотностью узлов межмолекулярных зацеплений и повышенной вязкостью разрушения при статическом и динамическом нагружении.

При модифицировании полиамида 6 добавками СКДН-М и исходного Cloisite- Na^+ упрочнение композита за счет удлинения макроцепей дополняется эффектом улучшения эксфолиации слоистого наполнителя, обусловленного резким ростом вязкости расплава и уменьшением дефектности образцов.

Улучшенная эксфолиация наполнителя, как фактор дополнительного упрочнения композитов полиамид/каучук/Cloisite- Na^+ , наиболее выражено проявляет себя при испытаниях на изгиб, что объясняется преимущественно нормальной ориентацией пластинок наполнителя по отношению к испытательному напряжению, увеличивающей вклад высокомодульного наполнителя в показатели прочности композита.

Благодарности

В. А. Шаповалов провел физико-механические испытания образцов композитов, В. В. Кудрицкий получил изображения сколов образцов композитов методом сканирующей электронной микроскопии и дифрактограммы методом рентгеноструктурного анализа.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках задания 4.2.2 «Научное обоснование технологии многофункциональных полимерных композитов со специальными свойствами» государственной программы научных исследований «8. Материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «8.4. Многофункциональные полимерные материалы» Национальной академии наук Беларуси.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Адериха Владимир Николаевич, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4156-8017>

Коваль Василий Николаевич, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5368-546X>

Список литературы

- [1] Qian Z., Chen X., Xu J., Guo B. Chain extension of PA1010 by reactive extrusion by diepoxide 711 and diepoxide TDE85 as chain extenders // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 94. P. 2347–2355.
<https://doi.org/10.1002/app.21043>
- [2] Eichhorn K.-J., Lehmann D., Voigt D. Characterization of low molecular weight carboxyl-terminated polyamides obtained by reactive extrusion of polyamide 6 with trimellitic anhydride // J. Appl. Polym. Sci.

1996. V. 62. P. 2053–2060. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19961219\)62:12<2053::AID-APP8>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961219)62:12<2053::AID-APP8>3.0.CO;2-G)
- [3] Schacker O., Braun D., Hellmann G. Chain extension of oligoamide or polyamide in an extruder // *Macromol. Mater. Eng.* 2001. V. 286. N 7. P. 382–387. [https://doi.org/10.1002/1439-2054\(20010701\)286:7<382::AID-MAME382>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1439-2054(20010701)286:7<382::AID-MAME382>3.0.CO;2-7)
- [4] Ozmen S.C., Ozkoc G., Serhatli E. Thermal, mechanical and physical properties of chain extended recycled polyamide 6 via reactive extrusion: Effect of chain extender types // *Polym. Degrad. Stab.* 2019. V. 162. P. 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.026>
- [5] Tuna B., Benkreira H. Reactive extrusion of polyamide 6 using a novel chain extender // *Polym. Eng. Sci.* 2019. V. 59. N 2. E25–E31. <https://doi.org/10.1002/pen.24944>
- [6] Frenz V., Scherzer D., Villalobos M., Awojulu A. A., Edison M., van der Meer R. Multifunctional polymers as chain extenders and compatibilizers for polycondensates and biopolymers // *ANTEC*. 2008. P. 1682–1686.
- [7] Standau T., Nofar M., Dörr D., Ruckdäschel H., Altstädt V. A Review on multifunctional epoxy-based Joncryl® ADR chain extended thermoplastics // *Polym. Rev.* 2022. V. 62. N 2. P. 296–250. <https://doi.org/10.1080/15583724.2021.1918710>
- [8] Tuna B., Benkreira H. Chain extension of recycled PA6 // *Polym. Eng. Sci.* 2018. V. 58. N 7. P. 1037–1042. <https://doi.org/10.1002/pen.24663>
- [9] Tuna B., Benkreira H. Chain extension of polyamide 6/ organoclay nanocomposites // *Polym. Eng. Sci.* 2019. V. 59. P. 1233–1241. <https://doi.org/10.1002/pen.25106>
- [10] Fornes T.D., Yoon P.J., Keskkula H., Paul D. R. Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 9929–9940. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00552-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00552-3)
- [11] Fornes T.D., Paul D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 3945–3961. [http://doi:10.1016/S0032-3861\(03\)00344-6](http://doi:10.1016/S0032-3861(03)00344-6)
- [12] Van Duin M., Aussems M., Borggrave R. J. M. Graft formation and chain scission in blends of polyamide-6 and -6.6 with maleic anhydride containing polymers // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1998. V. 36. P. 179–188. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19980115\)36:1<179::AID-POLA22>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19980115)36:1<179::AID-POLA22>3.0.CO;2-F)
- [13] Lincoln D. M., Vaia R. A., Wang Z., Hsiao B. S., Krishnamoorti R. Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6/montmorillonite nanocomposites // *Polymer*. 2001. V. 42. N 25. P. 09975–09985. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00542-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00542-0)
- [14] Mathias L. J., Davis R. D., Jarrett W. L. Observation of α and γ crystal forms and amorphous regions of nylon 6-clay nanocomposites using solid-state ^{15}N nuclear magnetic resonance // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 7958–7960. <https://doi.org/10.1021/ma991307p>
- [15] Miri V., Elkoun S., Peurton F., Vanmansart C., Lefebvre J.-M., Krawczak P., Seguela R. Crystallization kinetics and crystal structure of nylon 6-clay nanocomposites: Combined effects of thermomechanical history, clay content, and cooling conditions // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 9234–9244. <https://doi.org/10.1021/ma801804y>
- [16] Homminga D. S., Goderis B., Mathot V. B. F., Groeninckx G. Crystallization behavior of polymer/montmorillonite nanocomposites. Part III. Polyamide-6/montmorillonite nanocomposites, influence of matrix molecular weight, and of montmorillonite type and concentration // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 1630–1639. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.141>
- [17] Fox T. G., Flory P. J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight // *J. Appl. Phys.* 1950. V. 21. P. 581–591. <https://doi.org/10.1063/1.1699711>
- [18] Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Пер. с англ. П. Г. Бабаевского. М.: Химия, 1978. С. 105–108 [Nielsen L. E. Mechanical properties of polymers and composites. New York: Marcel Dekker, INC., 1974].
- [19] Kevin P. Menard dynamic mechanical analysis. A Practical introduction. CRC Press, 1999. P. 113–118.
- [20] Govaert L. E., Tervoort T. A. J. Strain hardening of polycarbonate in the glassy state: Influence of temperature and molecular weight // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2004. V. 42. N 11. P. 2041–2049. <https://doi.org/10.1002/polb.20095>
- [21] van Melick H. G. H., Govaert L. E., Meijer H. E. H. On the origin of strain hardening in glassy polymers // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 2493–2502. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00112-5)