

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 691.175.2:630.3

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-3-361-370>

Поступило в редакцию 22.01.2020

Received 22.01.2020

Член-корреспондент **С. С. Песецкий, С. П. Богданович, Ю. М. Кривогуз, Ю. С. Кузнецова**

*Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной академии наук
Беларуси, Гомель, Республика Беларусь*

ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ОРГАНОГЛИНЫ НА ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИАМИДА 6 С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ ПОЛИОЛЕФИНАМИ

Аннотация. Изучено влияние добавок 1,5 мас. % органоглины Cloisite 30B (C130B), содержащей в составе поверхностно-активного вещества гидроксиэтильные фрагменты, к смесям полиамида 6 (ПА 6) с функционализированным полиолефином (фПО) – смесью линейного полиэтилена низкой плотности и сополимера этилена с высшим олефином – на структуру, механические и реологические свойства материалов. Концентрацию фПО в смесях варьировали от 15 до 50 мас. %. Получение фПО и компаундирование смесей осуществляли в расплаве при использовании двухшнекового реактора-смесителя. Органоглину в состав смесей вводили двумя способами: одновременно со всеми полимерными компонентами (одностадийный процесс) и при ее предварительной локализации в фазе ПА 6 (двухстадийный процесс). Установлено, что комплекс статических и динамических механических, а также реологических характеристик материалов, кристаллизруемость компонентов в смесях зависят от характера распределения C130B в фазах ПА 6 и фПО, а также фазовой структуры смесей. Локализация органоглины преимущественно в полиамидной фазе приводит к повышению в 1,3–3,0 раза ударной вязкости смесей, в которых фПО образует дисперсную фазу, и росту их деформационной способности при растяжении до 1,2 раз независимо от фазовой структуры. Смеси с органоглиной, локализованной в фазе ПА 6, обладают повышенными текучестью расплава и тангенсом угла механических потерь при α -релаксационном переходе ПА 6, а также пониженными значениями динамического модуля сдвига в диапазоне температур от -100 до 150 °C по сравнению с материалами, полученными по одностадийной технологии, что объясняется блокированием органоглиной амидных и других полярных групп в структуре макромолекул ПА 6 при ее локализации в полиамидной фазе и снижением вследствие этого интенсивности межфазных взаимодействий с фПО.

Ключевые слова: полиамид 6, функционализированный полиолефин, смесь полимеров, органоглина, межфазное взаимодействие, экструзионное компаундирование

Для цитирования: Влияние локализации органоглины на особенности структуры и свойства смесей полиамида 6 с функционализированными полиолефинами / С. С. Песецкий [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2020. – Т. 64, № 3. – С. 361–370. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-3-361-370>

Corresponding Member **Stepan S. Pesetskiĭ, Sergei P. Bogdanovich, Yuri M. Krivoguz, Yuliya S. Kuznetsova**

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

INFLUENCE OF THE ORGANOCLAY LOCALIZATION ON STRUCTURE FEATURES AND PROPERTIES OF POLYAMIDE 6/FUNCTIONALIZED POLYOLEFINS BLENDS

Abstract. The effect of 1.5 wt. % Cloisite 30B organoclay (C130B) containing the hydroxyethyl fragments in the surfactant structure on polyamide 6 (PA 6) / functionalized polyolefin (fPO) – a mixture of linear low-density polyethylene and ethylene copolymer with higher olefin – on the structure, mechanical and rheological properties of the materials was studied. The fPO concentration in the blends was varied from 15 to 50 wt. %. The fPO production and the blend compounding were carried out in melt using a twin-screw mixing reactor. The organoclay in the composition of the blends was introduced in two ways: simultaneously with all polymer components (one-step process) and with its preliminary localization in the PA 6 phase (two-step process). It was established that the complex of static and dynamic mechanical and also rheological characteristics of materials and the crystallisability of the components in the blends depend on the way of the C130B distribution in the PA6 and fPO phases, as well as on the phase structure of the blends. The organoclay localization mainly in the polyamide phase leads to a 1.3–3.0 time increase of the impact strength of the blends in which fPO forms a dispersed phase and increases their deformation capacity under tension up to 1.2 times regardless of the phase structure. The organoclay blends localized in the PA 6 phase have increased the values of melt flowability and mechanical loss angle tangent at the PA 6 α -relaxation transition and dynamic shear modulus in the temperature range from -100 to 150 °C compared to the materials produced by one-stage technology, which is explained by the blocking of organoclay amide and other polar groups in the structure of PA6 macromolecules in the polyamide phase and by a decrease as a result of this intensity of interfacial interactions with fPO.

Keywords: polyamide 6, functionalized polyolefin, polymer blend, organoclay, interfacial interaction, extrusion compounding

For citation: Pesetskii S. S., Bogdanovich S. P., Krivoguz Yu. M., Kuznetsova Yu. S. Influence of the organoclay localization on structure features and properties of polyamide 6/functionalized polyolefins blends. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2020, vol. 64, no. 3, pp. 361–370 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-3-361-370>

Введение. Несмотря на то что смесевые материалы на основе алифатических полиамидов (ПА) изучаются уже более 70 лет (смесь на базе ПА 66 и поливинилацетата была получена еще в 1948 г. [1]), до сих пор их потенциал реализован не полностью.

На современном этапе наиболее важная роль принадлежит смесям ПА со специально функционализированными полиолефинами (фПО), в структуру макромолекул которых введены полярные фрагменты, способные к активному физико-химическому взаимодействию с функциональными (концевыми аминными, карбоксильными или внутрцепными амидными) группами ПА [2]. Главными их преимуществами перед гомополиамидами являются повышенная ударная вязкость, в том числе при отрицательной температуре, пониженное водопоглощение, улучшенные технологичность, в частности, возможность получения композитов с высокой вязкостью и прочностью расплава, пригодных к переработке по нетрадиционным для ПА технологиям непрерывной экструзии и экструзии с раздувом, стабильность размеров при переменной влажности [2; 3]. В одной из работ в данной области [4] при изучении влияния добавок фПО – смесей полиэтилена и сополимера этилена с высшим олефином, имеющего в своем составе привитые карбоксильные группы, – к ПА 66, например, установлена возможность резкого снижения (более чем на два десятичных порядка) текучести расплава смеси по сравнению с исходным полиамидом при относительно низкой (0,77 мас. %) степени прививки карбоксилсодержащего мономера. Технология смесей ПА/фПО базируется, главным образом, на реакционном компаундировании в расплаве.

Дополнительные возможности по улучшению свойств и созданию новых типов высокоэффективных материалов возникают при введении наночастиц в расплавы полимерных смесей. В нанокompозитах с многофазными полимерными матрицами могут быть существенно улучшены механические, термические, химические, барьерные, огнезащитные и другие свойства при обеспечении модификации и стабилизации морфологии смесей. В [5; 6] показана эффективность применения нанонаполнителей, в частности, органомодифицированных слоистых глинистых силикатов для модифицирования смесей ПА/фПО.

В последние годы все большее внимание уделяется анализу преимущественной локализации наночастиц в отдельных термодинамически несовместимых компонентах полимерных смесей или вблизи зон межфазного контакта и ее влиянию на морфологические изменения, совместимость, фазовый распад и комплекс технических характеристик материалов, что нашло отражение, например, в [7]. Конечная локализация наночастиц в полимерной смеси определяется, главным образом, последовательностью смешивания компонентов, их природой, соотношением вязкостей связующих, температурой, скоростью сдвига и временем смешивания [7].

В зависимости от интенсивности взаимодействия наночастиц с компонентами полимерной смеси можно выделить, по крайней мере, два эффекта. Первый, преобладающая локализация наночастиц в зонах межфазного контакта полимер/полимер, – компатибилизирующий, второй, преимущественное расположение в одной из полимерных фаз, – селективно модифицирующий, что неизбежно отражается на морфологии и свойствах материала в целом. В связи с этим накопление для несовместимых многокомпонентных систем новых экспериментальных данных, связанных с анализом влияния преимущественной локализации в отдельных фазах наночастиц, представляет большой научный интерес и имеет широкие прикладные перспективы.

Целью настоящей работы является изучение влияния характера диспергирования наночастиц органоглины, обработанных гидрофильным ПАВ, на структуру, реологические и механические, в том числе динамические механические, свойства смесей ПА 6/фПО.

Материалы и методы исследования. В качестве базовых (матричных) полимерных компонентов использовали ПА 6 (полиамид 6 для изделий, контактирующих с пищевыми продуктами,

производства ОАО «Гродно Азот», ТУ РБ 500048054.037–2002) и фПО – смесь линейного полиэтилена низкой плотности с сополимером этилена и высшего олефина, функционализированную прививкой ненасыщенной дикарбоновой кислоты (производство ИММС НАН Беларуси, ТУ ВУ 400084698.170–2008). Используемая органоглина – модифицированный обработкой ПАВ Na⁺-монтмориллонит марки Cloisite 30B (Cl30B) производства Southern Clay Products Inc., США. Применяемое при ее получении ПАВ – (HE)2M1T1, где HE – гидроксиэтил –CH₂CH₂OH или EtOH, M – метил, T – таллил (65 % C₁₈, 30 % C₁₆, 5 % C₁₄). Свойства органоглины по данным производителя: средний размер частиц <13 мкм, межплоскостное расстояние $d_{001} = 1,84$ нм, концентрация воды [H₂O] <2 %, [ПАВ] ≈30 %. Все исследованные составы были стабилизированы 0,2 % (здесь и далее концентрация выражена в мас. %) антиоксиданта «Irganox 1098» производства фирмы BASF, ФРГ.

Обозначения композитов, соотношение компонентов в них и использованные технологии компаундирования приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, для получения материалов использовали две технологии компаундирования (смешения): одностадийную и двухстадийную. Первую из них применяли для получения стабилизированного ПА 6 (состав 1.1) и бинарных смесей ПА 6/фПО (составы 1.2–1.4), а также однотипных составов 2.1–2.4 с добавкой 1,5 % Cl30B.

Таблица 1. Составы исследованных материалов и технология их компаундирования

Table 1. Compositions of the studied materials and their technology of compounding

Состав Composition	Технология компаундирования, используемые компоненты и их концентрации Compounding technology, components used and their concentrations
<i>I. Одностадийное компаундирование (без добавки Cl30B)</i> <i>I. One-step compounding (without Cl30B additive)</i>	
1.1	ПА 6
1.2	ПА 6/фПО – 15 %
1.3	ПА 6/фПО – 30 %
1.4	ПА 6/фПО – 50 %
<i>II. Одностадийное компаундирование (одновременное ведение всех компонентов)</i> <i>II. Two-steps compounding (simultaneous maintenance of all components)</i>	
2.1	ПА 6/Cl30B – 1,5 %
2.2	(ПА 6/фПО – 15 %)/Cl30B – 1,5 %
2.3	(ПА 6/фПО – 30 %)/Cl30B – 1,5 %
2.4	(ПА 6/фПО – 50 %)/Cl30B – 1,5 %
<i>III. Двухстадийное компаундирование (на первой стадии получали концентрат Cl30B в ПА 6, на второй вводили все компоненты)</i> <i>III. Two-steps compounding (on the first stage masterbatch of Cl30B in PA6 was produced, on the second stage entered all components)</i>	
3.1	(ПА 6/фПО – 15 %/Cl30B – 1,5 %)
3.2	(ПА 6/фПО – 30 %/Cl30B – 1,5 %)
3.3	(ПА 6/фПО – 50 %/Cl30B – 1,5 %)

Двухстадийное компаундирование использовали для осуществления преимущественной локализации Cl30B в фазе ПА 6. Для этого на первой стадии компаундирования органоглину вместе с частью стабилизатора, определенной пропорционально концентрации полиамида в конечной смеси, вводили в ПА 6. На второй стадии компаундирования к полученному концентрату Cl30B в ПА 6 добавляли остаток стабилизатора и требуемое для получения составов 3.1–3.3 количество фПО и производили реакционное смешение компонентов в экструзионном реакторе-смесителе, как и в [4], на базе двухшнекового экструдера TSSK-35/40 с однонаправленным вращением шнеков. Предполагалось, на основании [7; 8], что наночастицы гидрофильной органоглины Cl30B, благодаря наличию в составе ПАВ гидроксильных групп, будут обладать повышенным сродством к макромолекулам ПА 6 и локализовываться преимущественно в полиамидной фазе, невзирая на интенсивное перемешивание и сдвиговые воздействия на расплав на второй стадии смешения с фПО.

Перед компаундированием гранулят ПА 6 предварительно высушивали до остаточной влажности не более 0,1 %. Органоглину сушили в вакууме непосредственно перед компаундированием при температуре 110 °С в течение 2 ч во избежание сорбции воды из воздуха при ее хранении. Температура материального цилиндра экструдера в основных смесительных секциях (IV–VIII) составляла 250 °С. После прохождения материального цилиндра экструдера расплав выдавливался через фильеру в виде четырех стренг, которые подвергали водяному охлаждению и гранулированию. Далее полученный гранулят высушивали с продувом осушенным воздухом при температуре 100 °С до остаточной влажности $\leq 0,12$ % и использовали для определения реологических характеристик, а также получения экспериментальных образцов литьем под давлением на термопластавтомате EN-30 (производство Тайвань, объем впрыска 30 см³), температура литья составляла 245 °С, литьевой формы – 40 °С.

Реологическое поведение расплавов анализируемых материалов оценивали по значениям показателя текучести расплава (ПТР), определяемого на приборе 5MPCA фирмы RAY-RAN TEST EQUIPMENT Ltd (Великобритания) в соответствии с ГОСТ 11645–73 при температуре 250 °С и нагрузке 21,6 Н (диаметр капилляра 2,095 мм, длительность выдержки расплава в плавильном цилиндре прибора 4 мин).

Испытания методом растяжения проводили на универсальной машине Instron 5567 при скорости нагружения 50 мм/мин. Образцы представляли собой лопатки типа 1ВА с размером шейки 45 × 5 × 2 мм в соответствии с ГОСТ 11260–2017.

Для испытаний методом ударного разрушения по Шарпи (ГОСТ 4647–2015) использовали бруски размером 80 × 10 × 4 мм, с нанесенными на них острым и прямоугольным плоскими надрезами. Те же бруски с боковым надрезом применяли для испытаний на удар по ISO 179-1/1eA. Испытания проводили на маятниковом копре PIT550J (Shenzhen Wance Testing Machine Co. Ltd., КНР).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) органоглин и ПА 6 композитов осуществляли на дифрактометре RDA-2000 (GNR Analytic Instruments, Италия) в интервале углов $2\theta = 2–10^\circ$ (для анализа структуры органоглин) и $10–30^\circ$ (для анализа структуры ПА 6 и фПО) при использовании CuK_α -излучения ($\lambda = 0,154$ нм); шаг сканирования 0,05°; время на точку 0,5 с; напряжение 40 кВ; ток 30 мА.

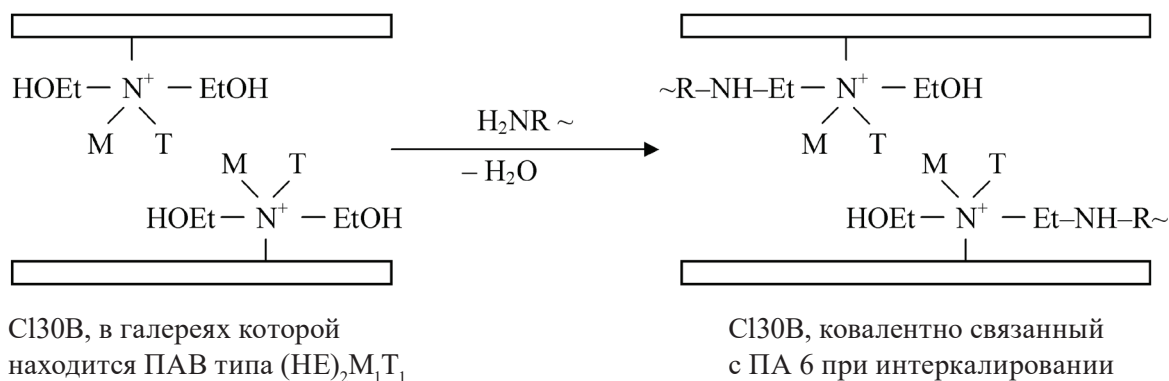
Динамический механический анализ (ДМА) осуществляли на приборе DMA 8000 фирмы Perkin Elmer (США) в режиме консольного изгиба при частоте нагружения 1 Гц. Используемые образцы – рабочая часть лопаток размером 50 × 5 × 3 мм, предназначенных для испытаний методом растяжения. Перед испытаниями для обеспечения идентичности концентрации сорбированной воды образцы выдерживали в условиях лабораторного помещения при 23 °С в течение не менее 24 ч.

Результаты и их обсуждение. Как видно из табл. 1, концентрация фПО в смесях с ПА 6 не превышает 50 %. Именно смеси, в которых содержание полиолефиновой фазы не является преобладающим, представляют наибольший практический интерес, прежде всего в связи с относительно высоким уровнем показателей их механических свойств. При [фПО] < 30 % дисперсионную среду в смесях образует ПА 6, что подтверждается их растворением (разрушением) в муравьиной кислоте с выделением мелких частиц дисперсной фазы; смесь ПА 6/фПО – 30 % при этом лишь набухает без видимых разрушений. Следовательно, при [фПО] ≥ 30 % наблюдается инверсия фазовой структуры и вплоть до [фПО] = 50 % в смесях сосуществуют две непрерывные фазы ПА 6 и фПО.

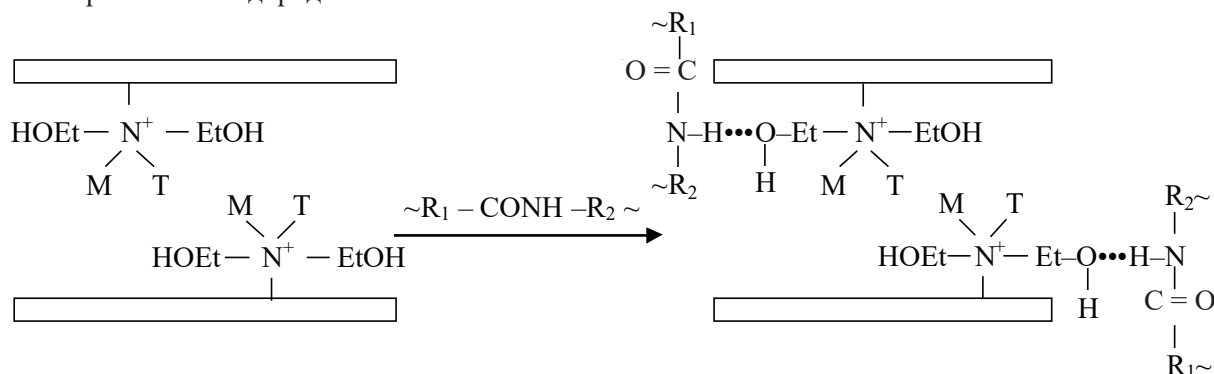
Из данных табл. 2 видно, что уровень значений приведенных показателей свойств определяется как составом материалов, так и технологией их компаундирования. Во-первых, следует отметить, что добавка С130В во все смеси снижает текучесть расплава. Одной из причин этого может быть интенсификация взаимодействия между полимерными компонентами, реализуемого вследствие адсорбции макромолекул на наночастицах [9]. В частности, с карбоксилированными фрагментами фПО, гидроксильные группы, входящие в структуру ПАВ, интеркалированной или эксфолированной органоглины С130В могут взаимодействовать лишь вследствие относительно слабых диполь-дипольных взаимодействий, так как химическое взаимодействие гидрок-

сильных и карбоксильных групп возможно только при кислотном катализе. В отличие от этого, наличие в структуре макромолекул ПА 6 внутрицепных амидных групп и реакционноспособных концевых аминогрупп предопределяет возможности их хемосорбционного взаимодействия с ПАВ, входящим в структуру С130В, например, по схемам:

образование ковалентных связей концевых аминогрупп при взаимодействии с гидроксипропан-2-ильными фрагментами ПАВ, хемосорбированного на наночастицах глины (пластинах Na⁺-монтмориллонита, на поверхности которых хемосорбировано ПАВ (EtOH)₂M₁T₁)



где R – фрагмент макроцепи ПА 6, связанный с концевой аминогруппой; образование водородных связей



где R₁ и R₂ – фрагменты макроцепи ПА 6, связанные с амидной группой.

В зависимости от стерических, сдвиговых, тепловых и других факторов возможно одновременное взаимодействие по вышеприведенным схемам или различных их сочетаний. Реализация каждой из них на первой стадии компаундирования (при непосредственном введении органоглины в ПА 6) приводит к частичному блокированию реакционноспособных концевых аминогрупп и внутрицепных амидных групп ПА 6, что неизбежно должно ограничить возможности физико-химического взаимодействия полиамида с макромолекулами фПО на второй стадии компаундирования смесевых материалов. Благодаря этому интенсивность межфазного взаимодействия полимерных компонентов в смесях ПА 6/фПО должна снижаться, что может привести к изменению свойств композитов по сравнению с таковыми, полученными в одну стадию.

Действительно, как видно из табл. 2 компаундирование по двухстадийной технологии, определяющей преимущественную локализацию С130В в фазе ПА 6, приводит, по сравнению с одностадийным методом, к некоторому снижению модуля упругости смесевых материалов и значений предела текучести (σ_p) при равных соотношениях компонентов.

При этом, однако, наблюдается заметное повышение деформационной способности материалов, фиксируемой по уровню значений относительного удлинения при разрыве (ε_p) образцов. Кроме того, независимо от типа надреза и метода испытаний экспериментальных образцов, локализация органоглины в фазе ПА 6 способствует существенному повышению значений ударной вязкости. Особенно выражен эффект роста данного показателя для материалов, полученных по двухстадийной технологии при превалировании полиамидной фазы в смесях.

Т а б л и ц а 2. Показатели реологических и механических свойств материалов (здесь и далее обозначения составов приняты в соответствии с табл. 1)

T a b l e 2. Characteristics of rheological and mechanical properties of the materials (hereafter the composites designation are accepted in accordance with table 1)

Состав Composition	ПТР*, г/10 мин MFI, g/10min	σ_t , МПа σ_y , МПа	ε_p , % ε_b , %	E_p , ГПа E_t , GPa	$a_{ш}$, кДж/м ² a_s , кДж/м ²		a_{ISO} , кДж/м ² a_{ISO} , кДж/м ²
					ПН U-N	ОН V-N	
1.1.	9,60/13,41	60 ± 3	241	2,70	14,0	12,3	3,3
1.2.	4,22/5,92	54 ± 3	254	2,30	25,1	25,5	33,5
1.3.	1,21/1,73	52 ± 2	283	1,60	36,6	34,2	52,8
1.4.	0,45/0,78	35 ± 2	276	0,89	36,2**	41,8**	88,9**
2.1.	9,31/13,34	68 ± 4	279	3,40	9,2	9,7	3,1
2.2.	3,21/5,11	60 ± 3	241	2,80	18,2	21,1	12,4
2.3.	0,83/1,38	56 ± 3	230	2,00	36,6	32,0	50,9
2.4.	0,24/0,43	37 ± 2	236	1,00	35,0**	44,6**	91,8**
3.1.	3,42/5,24	62 ± 3	266	2,40	25,1	26,9	37,5
3.2.	0,87/1,63	55 ± 2	283	1,80	51,6	38,7	67,7
3.3.	0,41/0,67	35 ± 2	279	0,91	35,0**	41,0**	89,0**

П р и м е ч а н и я: * – значения ПТР определены при нагрузке 21,6 Н и $T = 250$ °С (в числителе) и 265 °С (в знаменателе); ** – образцы не разрушаются при ударном нагружении; σ_t , ε_p , E_p – соответственно верхний предел текучести, относительное удлинение при разрыве и модуль упругости, определенные при испытаниях лопаток методом растяжения; $a_{ш}$ – ударная вязкость по Шарпи; ПН и ОН – соответственно прямоугольный и острый плоские надрезы; a_{ISO} – ударная вязкость по ISO на образцах с боковым надрезом.

N o t e s: * – MFI values are determined at a load of 21.6 N and $T = 250$ °C (in the numerator) and 265 °C (in the denominator); ** – samples are not destroyed by impact loading; σ_y , ε_b , E_t – respectively, the upper yield strength, elongation at break and modulus of elasticity determined by testing the dog bone sample by tensile method; a_s is Charpy impact strength, U-N and V-N are rectangular and sharp flat incisions, respectively, a_{ISO} is ISO impact strength on specimens with side incision.

Например, для смесей с 15 % фПО в зависимости от типа надреза и метода испытаний прирост значений a составляет от 28 до 300 % (табл. 2, составы 2.2 и 3.1). Видимо, снижение интенсивности межфазных взаимодействий в смесях ПА 6/фПО за счет преимущественной локализации C130B в фазе ПА 6 и блокирование функциональных групп его макромолекул благоприятно сказывается на образовании и стабилизации менее однородной структурной морфологии смесей, обеспечивающей обычно более эффективное диссипирование энергии при ударном разрушении образцов [10].

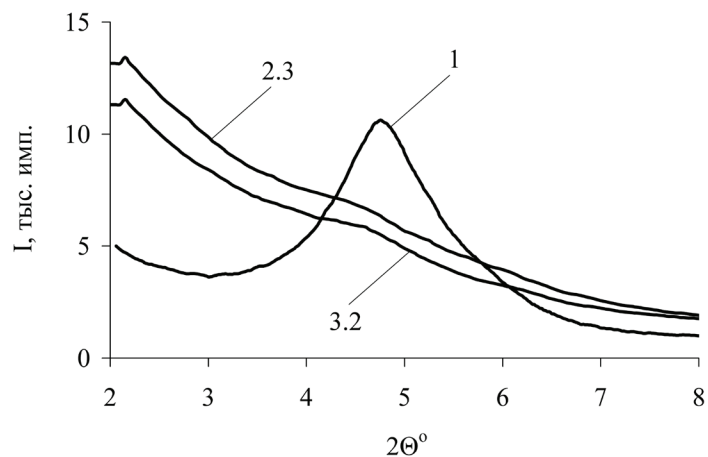


Рис. 1. Дифракционные кривые исходной органоглины (I) и C130B, интеркалированной в смесях 2.3 и 3.2 согласно табл. 1

Fig. 1. X-ray curves of the original organoclay (I) and C130B intercalated in blends (2.3 and 3.2) according to table 1

В связи с этим представляло интерес оценить влияние преимущественной локализации глины на изменения кристаллической структуры компонентов смесевых материалов. Типичные дифракционные кривые исходной органоглины, а также C130B в композитах с 30 % фПО, полученных по одно- и двухстадийным технологиям, приведены на рис. 1.

Из него следует, что при реакционном смешении в расплаве происходит практически полное эксфолирование C130B, так как характерный для нее дифракционный пик при $2\theta = 4,8^\circ$ (рис. 1, кривая I) в смесевых композитах не фиксируется (рис. 1, кривые 2.3

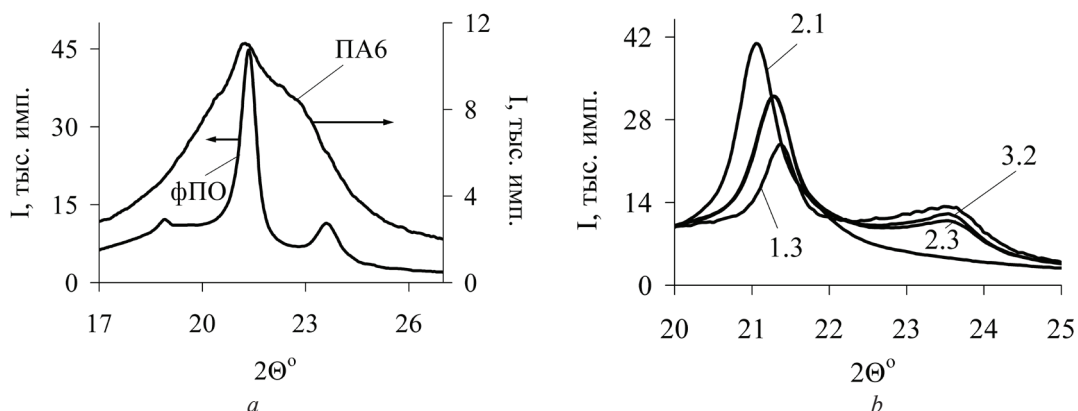


Рис. 2. Дифракционные кривые исходных ПА 6 и фПО (а), а также смесевых составов 1.3, 2.1, 2.3 и 3.2 согласно табл. 1 (b)

Fig. 2. X-ray curves of the original PA6 and fPO (a) and blend compositions 1.3, 2.1, 2.3 and 3.2 according to table 1 (b)

и 3.2). Аналогичный результат получен для всех исследованных составов. Появление малоинтенсивного дифракционного максимума (перегиба) на кривых 2.3 и 3.2 при $2\theta = 4,5^\circ$ связано с дифракцией на ПА 6, которая, по имеющимся сведениям, точно не идентифицирована [4].

Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о сильном влиянии добавки органоглины на кристалличность полимерных компонентов (рис. 2, табл. 3). Следует отметить, что в связи с наложением дифракционных пиков при $2\theta = 21,3^\circ$ ПА 6 и фПО можно судить лишь о суммарной кристалличности обеих фаз в смесях ПА 6/фПО.

Т а б л и ц а 3. Интенсивность дифракционных максимумов на рентгенограммах ПА 6, фПО и смесевых композитов

Table 3. Intensity of the diffraction peaks on X-ray curves of PA6, fPO and blend composites

Состав Composition	Интенсивность пика (имп.) при угле дифракции $2\theta^\circ$: The intensity of the peak (imp.) at $2\theta^\circ$ diffraction angle:	
	21,3	23,6
1.1.	10981	—
1.2.	17922	9154 (перегиб)
1.3.	23574	13111
1.4.	34765	17721
2.1.	40910	—
2.2.	28325	5881
2.3.	31823	10546
2.4.	38792	15045
3.1.	26649	6890
3.2.	31742	12201
3.3.	36768	15885
фПО	44811	11106

Как видно из рис. 2 и табл. 3 введение С130В в ПА 6 сильно влияет на характер его дифракционных кривых. Дифрактограмма исходного ПА 6 (рис. 2, а) характеризуется наличием максимума при $2\theta = 21,3^\circ$ и перегиба в области $2\theta \approx 23,6^\circ$, что указывает на присутствие в его структуре смеси γ - и α -форм кристаллических модификаций [11]. При введении в ПА 6 1,5 % С130В на его рентгенограмме фиксируется один четкий узкий пик при $2\theta = 21,3^\circ$ (рис. 2, а, дифрактограмма 2.1), характерный для γ -формы кристаллической модификации [11]. Его интенсивность (40910 имп) более чем 3,7 раза превышает таковую для ПА 6, не содержащего нанонаполнитель.

Интенсивности обоих пиков при $2\theta = 21,3^\circ$ и $23,6^\circ$ для смесей с равными соотношениями компонентов сильно зависят от наличия и локализации органоглины в смесях. Важно отметить, что добавка С130В независимо от ее локализации способствует повышению интенсивности пика при $2\theta = 21,3^\circ$ (суммарный вклад полиамидной и полиолефиновой составляющих). Однако ин-

тенсивность пика при $2\theta = 23,6^\circ$ (дифракция на фПО) заметно более высокая в смесях, не содержащих органоглину (табл. 3). Видимо, добавка С130В снижает кристалличность фазы фПО в смесях. Это может происходить вследствие повышения вязкости расплава, интенсификации межфазных взаимодействий и кинетических затруднений при кристаллизации вследствие этого. Интересно, что для составов 3.1–3.3 (локализация С130В в фазе ПА 6), по сравнению с составами 2.2–2.4 (относительно равномерное распределение органоглины в полимерных компонентах), интенсивность пика при $23,6^\circ$ заметно более высокая. Наиболее вероятно, что данный факт – следствие снижения интенсивности межфазного взаимодействия полимерных компонентов в результате блокирования полярных групп ПА 6 при локализации в нем органоглины, ограничивающего молекулярную подвижность и затрудняющего кристаллизацию фПО. Следует также констатировать, что при преимущественной локализации С130В в ПА 6 его кристалличность, вопреки ожиданию, снижается по сравнению с однотипными составами, полученными по одностадийной технологии, что фиксируется по заметно более низким значениям интенсивности дифракционного пика при $2\theta = 21,3^\circ$ (табл. 3, составы 2.2–2.4 и 3.1–3.3). Причиной этого являются, видимо, пространственные ограничения роста кристаллов из-за чрезмерно большого количества зародышей кристаллизации, образующихся на первой стадии компаундирования при локализации С130В в фазе ПА 6. На снижение кристалличности термопластичных матриц при избытке добавок наночастиц, являющихся активными нуклеаторами кристаллизации, неоднократно обращалось внимание в периодической литературе [8; 11].

Таким образом, рентгеноструктурный анализ убедительно подтверждает вышеприведенные доводы о влиянии преимущественной локализации С130В на структуру и комплекс технических характеристик смесевых материалов ПА 6/фПО/С130В.

Дополнительным подтверждением этому являются также данные анализа температурных зависимостей показателей динамических механических свойств материалов (рис. 3, табл. 4). Их характер фактически однотипен для всех приведенных на рис. 3 составов.

Значения температур стеклования аморфной фазы ПА 6 близки и составляют $\approx 47^\circ\text{C}$, что может быть следствием относительно слабого влияния реализуемых взаимодействий в смесях на сегментальную подвижность в аморфной фазе ПА 6. Это же относится и к температуре β -релаксации ПА 6 при $\approx -51^\circ\text{C}$ (пик β -релаксации ПА 6 перекрывается с пиком стеклования фПО с максимумом при $\approx -66^\circ\text{C}$).

Однако очевидно, что локализация органоглины преимущественно в фазе ПА 6 заметно сказывается на жесткости материалов в интервале температур от -100 до 150°C , характеризуемой уровнем значений динамического модуля сдвига (G'), см. табл. 4, рис. 3, *b*.

Наиболее высокий уровень значений G' во всем исследованном интервале температур характерен для смеси с добавкой органоглины, полученной по одностадийной технологии. Локализация

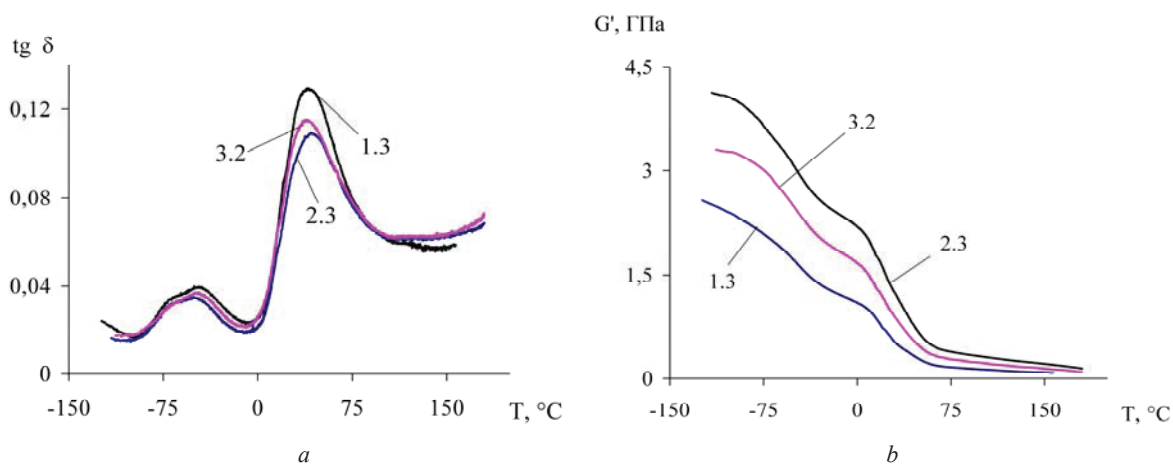


Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь (*a*) и динамического модуля сдвига (*b*) смесевых материалов (обозначения кривых – составы согласно табл. 1)

Fig. 3. Temperature dependences of mechanical loss angle tangent (*a*) and dynamic shear modulus (*b*) of composite materials (curve notations are numbers of compositions according to table 1)

Т а б л и ц а 4. Показатели релаксационных свойств смесевых материалов

T a b l e 4. Relaxation characteristics of blend materials

Состав Composition	$T_{\beta PA}^{\circ C}$ $T_{\beta PA}^{\circ C}$	$T_{\phi PO}^{\circ C}$ $T_{\phi PO}^{\circ C}$	$T_{\sigma PA}^{\circ C}$ $T_{\sigma PA}^{\circ C}$	tg δ при $T_{\sigma PA}$ отн. ед. tg δ at $T_{\sigma PA}$	Значения G' , ГПа, при температуре, °C Values of G' , GPa, at the temperature, °C				
					-100	-50	0	100	150
	-67,5	–	42,8	0,114	3,8	3,1	2,6	0,38	0,28
	-66,2	н/о*	43,9	0,129	3,1	2,3	1,8	0,23	0,15
	-68,4	-46,5	39,3	0,129	2,4	2,4	1,6	0,18	0,12
	-70,5	-35,5	39,2	0,137	2,4	1,7	0,67	0,06	0,03
фПО	–	-31,3	–	–	–	–	–	–	–
	-69,0	–	42,8	0,103	4,2	3,5	3,0	0,53	0,38
	-65,0	н/о*	43,8	0,102	3,6	2,9	2,3	0,40	0,27
	-69,0	-48,5	41,7	0,109	4,0	3,0	2,2	0,32	0,21
	-67,0	-38,0	43,2	0,125	2,8	2,0	0,93	0,11	0,06
фПО/СІ30В – 1,5 %	–	-30,9	–	–	–	–	–	–	–
	-63,0	н/о*	44,3	0,113	3,3	2,6	1,9	0,29	0,18
	-65,0	-47,5	38,8	0,115	3,3	2,5	1,7	0,23	0,14
	-71,9	-37,0	40,2	0,132	2,3	1,6	0,65	0,06	0,02

Пр и м е ч а н и е: * – показатель достоверно не определяется ввиду перекрытия с пиком $T_{\beta PA}$.
N o t e: * – the characteristic is not reliably determined due to overlapping with the peak of $T_{\beta PA}$.

ция органоглины в полиамидной фазе приводит к снижению G' , что, как уже неоднократно отмечалось, является следствием снижения интенсивности межфазных взаимодействий в зонах межфазного контакта термодинамически несовместимых ПА 6 и фПО, а также повышению значений тангенса угла механических потерь (tg δ) при температуре стеклования ПА 6 ($T_{\sigma PA}$), что обусловлено ростом содержания аморфной фазы ПА 6 в композите.

Важно отметить, что добавки органоглины независимо от технологии получения смесей способствуют повышению значений G' материалов при повышенной температуре испытаний (≥ 100 °C), когда аморфная фаза ПА 6 находится в высокоэластическом состоянии. Вследствие этого, материалы, включающие СІ30В, обладают повышенной теплостойкостью по сравнению со смесями без добавок наночастиц.

На основании изложенного следует заключить, что преимущественная локализация гидрофильной органоглины в фазе ПА 6 несовместимых смесей ПА 6/фПО приводит в результате частичного блокирования наночастицами функциональных групп макромолекул полиамида к ослаблению межфазных взаимодействий между полимерными компонентами. Вследствие этого, изменяются кристалличность компонентов в смесях, а также комплекс их реологических, механических и релаксационных характеристик, что необходимо учитывать при реализации реальных технологий компаундирования смесевых материалов.

Список использованных источников

1. Utracki, L. A. History of Commercial Polymer Alloys and Blends (From Perspective of the Patent Literature) / L. A. Utracki // Polym. Eng. Sci. – 1995. – Vol. 35, N 1. – P. 2–17. <https://doi.org/10.1002/pen.760350103>
2. Jurkowski, B. Functionalized polyolefins and aliphatic polyamide blends: interphase interactions, rheology, and high elastic properties of melts / B. Jurkowski, S. S. Pesetskii // Polyolefin Blends / ed. D. Nwabunma, T. Kyu. – New Jersey, 2008. – Ch. 18. – P. 527–555. <https://doi.org/10.1002/9780470199008.ch18>
3. Paul, D. R. High Performance Engineering Thermoplastics via Reactive Compatibilization / D. R. Paul // Modification and Blending of Synthetic and Natural Macromolecules / ed. F. Ciardelli, S. Penczek. – Dordrecht; Boston; London, 2003. – Ch. 14. – P. 293–315. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2735-2_14
4. Песецкий, С. С. Смеси алифатических полиамидов с функционализированными полиолефинами: межфазные взаимодействия, особенности реологического поведения расплавов, структуры и механических свойств / С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 4. – С. 480–487. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-4-480-487>
5. Chow, W. S. Polyamide blend-based nanocomposites: A review / W. S. Chow, Z. A. Mohd Ishak // eXPRESS Polymer Letters. – 2015. – Vol. 9, N 3. – P. 211–232. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.22>

6. Pesetskii, S. S. Polymer/Clay Nanocomposites Produced by Dispersing Layered Silicates in Thermoplastic Melts / Pesetskii S. S., Bogdanovich S. P., Aderikha V. N. // *Polymer Nanocomposites for Advanced Engineering and Military Applications* / ed. N. Ramdani. – USA, 2019. – Ch. 3. – P. 66–94. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-7838-3.ch003>
7. Taguet, A. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends / A. Taguet, P. Cassagnau, J.-M. Lopez-Cuesta // *Progress in Polymer Science*. – 2014. – Vol. 39, N 8. – P. 1526–1563. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.002>
8. 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. 36–47.
9. White, J. L. Rheological behavior of molten polymer blends and particle-filled melts / J. L. White // *Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practices* / ed. K. Sols. – New York, 1982.
10. Полимерные смеси / под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. – М., 1981. – Т. 2. – 461 с.
11. Fornes, T. D. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites / T. D. Fornes, D. R. Paul // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44, N 14. – P. 3945–3961. [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(03\)00344-6](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(03)00344-6)

References

1. Utracki L. A. History of Commercial Polymer Alloys and Blends (From Perspective of the Patent Literature). *Polymer Engineering & Science*, 1995, vol. 35, no. 1, pp. 2–17. <https://doi.org/10.1002/pen.760350103>
2. Jurkowski B., Pesetskii S. S. Functionalized polyolefins and aliphatic polyamide blends: interphase interactions, rheology, and high elastic properties of melts. Nwabunma D., Kyu T. (eds.). *Polyolefin Blends*. New Jersey, 2008, ch. 18, pp. 527–555. <https://doi.org/10.1002/9780470199008.ch18>
3. Paul D. R. High Performance Engineering Thermoplastics via Reactive Compatibilization. Ciardelli F., Penczek S. (eds.). *Modification and Blending of Synthetic and Natural Macromolecules*. Dordrecht, Boston, London, 2003, ch. 14, pp. 293–315. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2735-2_14
4. Pesetskii S. S., Krivoguz Yu. M. Blends of aliphatic polyamides with functionalized polyolefins: interphase interactions, features of the rheological behavior of melts, structure and mechanical properties. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 4, pp. 480–487 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-4-480-487>
5. Chow W. S., Mohd Ishak Z. A. Polyamide blend-based nanocomposites: A review. *eXPRESS Polymer Letters*, 2015, vol. 9, no. 3, pp. 211–232. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.22>
6. Pesetskii S. S., Bogdanovich S. P., Aderikha V. N. Polymer/Clay Nanocomposites Produced by Dispersing Layered Silicates in Thermo-plastic Melts. Ramdani N. (ed.). *Polymer Nanocomposites for Advanced Engineering and Military Applications*. USA, 2019, ch. 3, pp. 66–94. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-7838-3.ch003>
7. Taguet A., Cassagnau P., Lopez-Cuesta J.-M. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano) fillers in polymer blends. *Progress in Polymer Science*, 2014, vol. 39, no. 8, pp. 1526–1563. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.002>
8. Sodyleva T. M., Kuznecova Ju. S., Bogdanovich S. P., Ohlopkova A. A., Pesetskiy S. S. On effect of excess surfactant in the organoclay on properties of nanocomposites based on PA6, obtained by extrusion. *Polimernye materialy i tehnologii = Polymer materials and technologies*, 2016, vol. 2, no. 1, pp. 36–47 (in Russian).
9. White J. L. Rheological behavior of molten polymer blends and particle-filled melts. Sols K. (ed.). *Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practices*. New York, 1982, pp. 413–441.
10. Pol D., N'jumen S. (eds.). *Polymer blends*. Moscow, 1981, vol. 2. 461 p. (in Russian).
11. Fornes T. D., Paul D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, 2003, vol. 44, no. 14, pp. 3945–3961. [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(03\)00344-6](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(03)00344-6)

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, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь).

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

Кривогуз Юрий Михайлович – канд. техн. наук, доцент, заведующий сектором. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: yurikriv@tut.by.

Кузнецова Юлия Сергеевна – мл. науч. сотрудник. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: yulia_1310@rambler.ru.

Information about the authors

Pesetskii Stepan S. – 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 (32a, Kirov Str., 246050, Gomel, Republic of Belarus).

Bogdanovich Sergei P. – Ph. D. (Engineering), Associate professor, Leading researcher. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32a, Kirov Str., 246050, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: sergiy@bk.ru.

Krivoguz Yuri M. – Ph. D. (Engineering), Associate professor, Head of the Sector. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32a, Kirov Str., 246050, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: yurikriv@tut.by.

Kuznetsova Yulia S. – Junior researcher. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32a, Kirov Str., 246050, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: yulia_1310@rambler.ru.