

К.М. Сухий

## ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ НАНОКОМПОЗИТИВ НА ОСНОВІ ПОЛІАМІДУ-6 І ОРГАНОМОДИФІКОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ

ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

Розроблено технологію одержання нанокompозитів на основі поліаміду-6 і органо-модифікованого монтморилоніту. Досліджено технологічні параметри екструзії та лиття під тиском та їх вплив на формування нанорозмірної неорганічної фази в поліаміді.

### Вступ

Сучасна тенденція в галузі розробки та застосування полімерних матеріалів полягає в пошуку раціональних шляхів надання традиційним багатотоннажним полімерам нових властивостей [1]. Розробка полімерних нанокompозитів на основі полімерів конструкційного призначення є актуальною проблемою.

Фізико-механічні характеристики нанокompозитів є одними з визначних при дослідженні змін, що відбуваються при переході від макро- до наноструктури [2]. При одержанні нанокompозитів на основі полімерних матриць різної природи та глинистих мінералів досить закономірно та прогнозовано спостерігається істотне підвищення фізико-механічних властивостей композитів при відносно невеликому вмісті глинистого мінералу. Така зміна властивостей полімерних композитів притаманна при переході від макро- до нанорівневої структури [3].

Великий інтерес для створення полімерних нанокompозитів викликають шаруваті силікати, як нанорозмірна гетерофаза. Шаруваті силікати, зокрема монтморилоніт, мають особливу матричну структуру, яка забезпечує їх унікальні властивості – у водному середовищі первинні кристалічні елементи (шари) монтморилоніту можуть розсуватися, створюючи можливість впровадження в міжшаровий простір об'ємних органічних катіонів в результаті заміни метал-катіонів (процес ексfolіації). У подальшому такі модифіковані шаруваті силікати можуть бути розшаровані до елементарних нанорозмірних шарів у процесі суміщення з полімерною матрицею.

На фізико-механічні властивості полімерних нанокompозитів впливають наступні фактори [1]:

- розмір і форма часток наповнювача;
- орієнтація часток наповнювача та їх взаємне розташування в матриці;
- ступінь наповнення;

– взаємодія між наповнювачем та зв'язуючим;

– характеристики полімерної матриці.

Крім цього слід враховувати і вплив на фізико-механічні властивості технологічних параметрів екструзії та лиття під тиском при одержанні виробів.

### Експериментальна частина

Для створення нанокompозитів використовували поліамід-6 та модифікований полііоненом монтморилоніт. Модифікація монтморилоніту описана в [4].

Для видалення вологи з поліаміду-6 його сушили при температурі 60°C протягом 4 год. Після цього модифікований монтморилоніт механічно змішували з полімером. Одержану суміш завантажували в бункер черв'ячно-дискового екструдера ЕД-2.2 (Швидкість обертання черв'яка – 50–250 об./хв, діаметр черв'яка – 45 мм, (L/D=8), діаметр диска – 120 мм, дисковий зазор 3–8 мм).

Екструзію композитів виконували при визначених швидкостях обертання шнеку екструдера та співвідношеннях модифікованого монтморилоніту і полімеру.

Екструдат подрібнювали в дробарці роторного типу ІПР-100. Одержаний гранулят висушували при 60°C протягом 2 год.

Стандартні зразки для досліджень одержували методом лиття під тиском на литтєвій машині «Kuasy 25-32» в оптимальному температурному діапазоні для кожного з полімерів.

Дослідження здійснювалися у наступних напрямках:

1. Дослідження впливу параметрів термо-механічного впливу в процесі черв'ячно-дискової екструзії на ступінь деламінації шаруватої структури монтморилоніту.

2. Визначення можливого діапазона регулювання властивостей полімерної матриці за рахунок введення органо-модифікованого монтморилоніту.

3. Створення математичної моделі процесу черв'ячно-дискової екструзії, яка описує в'язко-еластичні властивості розплавів полімерів і дає можливість визначати технологічні параметри, які впливають на термомеханічні перетворення шаруватих силікатів у полімерній матриці, а також екстраполювати знайдені в лабораторних умовах режими перероблення у виробі з заданим комплексом властивостей на обладнанні визначеної потужності

**Результати та їх обговорення**

Реологічні рівняння стану неньютонівської рідини, які застосовуються у розповсюджених математичних моделях процесів черв'ячно-дискової екструзії, не описують адекватно поведінку розплаву полімеру у присутності деламінованих шаруватих силікатів. Тому в математичній моделі необхідно використовувати рівняння стану високоеластичної рідини Уайта-Мецнера, оскільки воно описує пружні властивості полімерних композитів, утворення нормальних напружень, ефект Вайсенберга. Конструктивні особливості та умови здійснення процесу екструзії дають можливість використовувати наступні спрощення: рух матеріалу у дисковій зоні екструдера є плоскою, вимушеною, сталою течією суцільної, в'язкоеластичної рідини між двома дисками в ізотермічних умовах.

Величину зсувної складової розраховували зі співвідношення [5]:

$$\tau_{12} = K \cdot (W \cdot r / B)^{1+1/n},$$

де  $K$  – величина коефіцієнта консистенції;  $B$  – величина зазора між диском і корпусом;  $W$  – швидкість обертання диска;  $r$  – диска.

Величину нормальних напружень знаходимо з виразу [5]:

$$\tau_{22} = (K^2 / G \cdot n) \cdot (1 / (1+n)) \cdot (W \cdot R / B)^{2n},$$

де  $R$  – радіус диска.

Величина об'ємних витрат:

$$Q = \left( \frac{\pi \cdot r^3}{64} \right) \cdot \left( \frac{n}{3n-1} \right) \cdot \left( \frac{W \cdot r}{B} \right)^2 \cdot \left( \frac{H}{4G \cdot n} \right)^{1/n} \cdot \left( \frac{2r}{L} \right)^{1/n},$$

де  $L$  – довжина черв'яка.

Час перебування розплаву полімеру в зоні інтенсивного термомеханічного впливу:

$$t = \frac{2\pi \cdot B}{Q} \int_r^R r dr = \frac{\pi \cdot B \cdot R^2}{Q} \cdot \left( 1 + \frac{r^2}{R^2} \right).$$

Математична модель процесу черв'ячно-дискової екструзії дозволяє визначати наступні параметри течії розплаву полімерного композиту в дисковому вузлі: розподіл значень швидко-

стей деформування по повздовжньому перетину дискового зазора, час перебування композиту в зоні інтенсивних термомеханічних впливів, траєкторія руху потоку композиту, величини зсувної та нормальної складової тензора напруження деформації, які дозволяють розрахувати енергосилові параметри процесу деламінації.

Математична модель використана для розрахунку оптимальних технологічних режимів і вихідних даних для проектування технологічного устаткування певної продуктивності за величиною неспостережуваних параметрів процесу, інваріантних до геометричних розмірів апарата (швидкість деформації, величина деформації зсуву й час перебування композиту в дисковій зоні екструдера).

Оптимізацію технологічного режиму перероблення у процесі черв'ячно-дискової екструзії виконували, сполучаючи методи математичного та фізичного моделювання процесу. Для виконання фізичного моделювання поведінки матеріалу при переробленні експериментально досліджували вплив параметрів процесу на властивості матеріалу, що переробляється, і виробів з нього в лабораторних умовах. За цими даними визначали технологічний режим одержання виробів з поліпшеними властивостями.

При виконанні фізичного моделювання процесу досліджували вплив технологічного режиму перероблення на черв'ячно-дисковому екструдері ЕД-2.2 (швидкість обертання черв'яка – 50–250 об./хв; діаметр черв'яка – 45 мм;  $(L/D=8)$ ; діаметр диска – 120 мм; дисковий зазор 3–8 мм) на формування неорганічної нанофази в полімерній матриці в процесі екструзії.

Ефективність впливу оцінювали за зміною реологічних властивостей розплаву матеріалу, при переробленні при різних температурно – швидкісних режимах, оскільки зміна в'язкості відбиває перетворення, що відбуваються в матеріалі.

Відомо, що при деформуванні розплаву полімерної матриці та органомодифікованих шаруватих силікатів відбуваються перетворення, які пов'язані з руйнуванням шаруватої структури з утворенням у полімерній матриці нанофази. При цьому істотно змінюються фізико-механічні властивості утвореного композиту у порівнянні з вихідною полімерною матрицею. Це зумовлює використання ступеня деламінації, як основного критерію якості технологічного процесу екструзії.

Досліджували вплив сумарної деформації зсуву та часу перебування нанокompозиту в зоні інтенсивного термомеханічного впливу на властивості полімер-неорганічних композитів, змінюючи температуру перероблення при постійній швидкості зсуву й варіюючи швидкість зсуву в широкому діапазоні при незмінній температурі

перероблення. Залежність міцності при розтязі та ударної в'язкості композитів ПА-6+2% органо модифікованого монтморилоніту від деформації зсуву в дисковій зоні та температури екструзії надані на рис. 1 та 2 відповідно. Залежність міцності при розтязі та ударної в'язкості композитів ПА-6+2% немодифікованого монтморилоніту від деформації зсуву в дисковій зоні та температури екструзії надані на рис. 3 та 4 відповідно. У табл. 1 надані показники властивостей досліджуваних композитів на основі ПА-6, перероблених методом черв'ячно-дискової екструзії при оптимальних технологічних режимах.

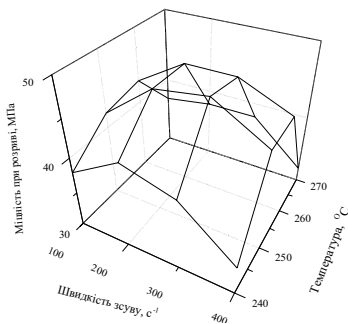


Рис. 1. Об'ємний графік для залежності міцності при розриві композитів ПА-6+2% органо модифікованого монтморилоніту від температури екструзії та швидкості зсуву

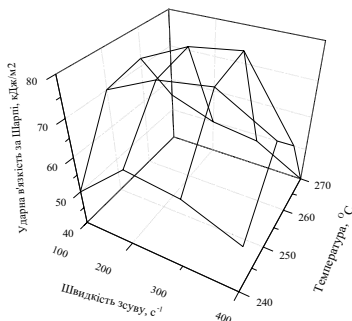


Рис. 2. Об'ємний графік для залежності ударної в'язкості композитів ПА-6+2% органо модифікованого монтморилоніту від температури екструзії та швидкості зсуву

Для вихідного поліаміду фізико-механічні властивості практично не залежать від технологічних параметрів екструзії. Діапазон зміни фізико-механічних показників складає 10–15%. Екстремальна поведінка міцності при розтязі пов'язана, очевидно, зі зміною молекулярної маси поліаміду в зоні деформацій. Для поліаміду, наповненого немодифікованим монтморилонітом зміна фізико-механічних властивостей типова для тривіальних наповнених полімерних систем, тобто зі зростанням міцності при розриві різко знижується ударна в'язкість.

Простежується чітка закономірність між структурою і міцнісними характеристиками. При

введенні 1% вихідного монтморилоніту в поліамід міцність при розриві у порівнянні з вихідним поліамідом зростає майже на 30%, при цьому ударна в'язкість і відносне подовження знижуються відповідно на 11% та 23%. При збільшенні вмісту вихідного монтморилоніту в поліаміді до 2% зростання міцності при розриві вже складає 19%, а зниження ударної в'язкості та відносного подовження – 24 та 36% відповідно.

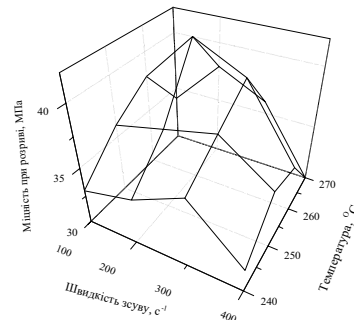


Рис. 3. Об'ємний графік для залежності міцності при розриві композитів ПА-6+2% немодифікованого монтморилоніту від температури екструзії та швидкості зсуву

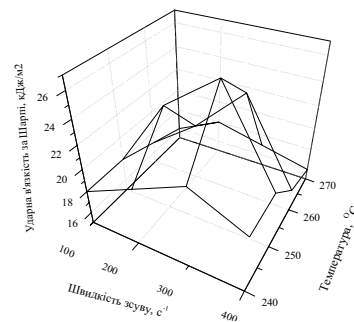


Рис. 4. Об'ємний графік для залежності ударної в'язкості композитів ПА-6+2% немодифікованого монтморилоніту від температури екструзії та швидкості зсуву

При вмісті монтморилоніту в поліаміді 5% зростання міцності при розриві стає ще менш вираженим і становить 6%, а ударна в'язкість та відносне подовження зменшуються досить суттєво – на 32% і 62% відповідно. Таким чином, стає очевидною недоцільність збільшення концентрації монтморилоніту понад 2% в композитах поліамід-6+монтморилоніт. Причому, очевидно, що зміна режимів перероблення – варіювання зсувних напружень у зоні екструзії не викликає руйнування кристалічної структури немодифікованого монтморилоніту.

Використання модифікованого монтморилоніту виводить фізико-механічні властивості композиту на основі поліаміду-6 на новий рівень. Це обумовлюється руйнуванням структури монтморилоніту та утворенням в полімерній матриці нанорозмірної дискретної фази. Це супро-

Фізико-механічні властивості композитів

Полімер	Показник	Вміст монтморилоніту, мас.%				Вміст модифікованого полііононом монтморилоніту, мас.%		
		0	1	2	5	1	2	5
Поліамід-6	Міцність при розтязі, МПа	31	40	37	33	46	47	35
	Ударна в'язкість за Шарпі (з надрізом), кДж/м <sup>2</sup>	32	28	24	21	68	76	51
	Відносне подовження, %	29	22	18	10	35	35	17
Полістирол	Міцність при розтязі, МПа	18	19	18	17	21	22	18
	Ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м <sup>2</sup>	16	10	13	9	17	20	12
	Відносне подовження, %	14	25	20	8	40	42	12

воджується збільшенням на 2–3 порядки площі взаємодії між монтморилонітом та полімерною матрицею і утворенню міжфазних перехідних шарів, які визначають міцнісні властивості полімерної композиції в цілому. За рахунок великих значень поверхневої енергії окремих пластинок монтморилоніту істотно збільшується рівень взаємодії між наночастками (ламелями) монтморилоніту та ланцюгами полімерної матриці, що приводить до формування якісно нової структури композиції та супроводжується підвищенням міцнісних показників.

Відзначено, що зразки, які одержані при температурі перероблення 240 і 250°C, мають більшу в'язкість, чим в'язкість вихідних, що не піддавалися переробленню зразків.

При підвищенні температури вище 260°C спостерігається зниження в'язкості до значень нижче в'язкості вихідного ПА-6.

Міцність мало змінюється при підвищенні температури до 260–270°C, хоча, трохи більш високими значеннями володіють зразки, одержані при температурі 260°C.

При дослідженні властивостей композитів, які перероблялися в діапазоні швидкостей зсуву 100–400 с<sup>-1</sup>, обумовлених конструктивними можливостями екструдера, і температурі перероблення 250°C, встановлене наступне. У розплавах композитів, наповнених 2% органомодифікованого монтморилоніту, при швидкості зсуву 100 і 200 с<sup>-1</sup>, ефективна в'язкість, відповідно на 32 і 25% вище значень в'язкості вихідного поліаміду. Найбільшою міцністю володіють зразки нанокompозитів, які перероблені при швидкості зсуву 200 с<sup>-1</sup>.

При підвищенні швидкості зсуву до 300 с<sup>-1</sup> в'язкість розплаву зменшується приблизно на 40%. При цьому спостерігається зсув кривої релаксаційного спектра в сторону менших часів релаксації, що не відзначалося раніше. Зміна швидкості протікання процесів деламінації призводить до деякого зниження рівня фізико-механічних властивостей.

У зразків, перероблених при швидкості зсуву 400 с<sup>-1</sup>, спостерігається різке зниження величини ефективної в'язкості (в 2 рази). Одночас-

но відзначене подальше зниження значень міцності при розриві. Ці дані свідчать про протікання процесів деструкції.

При дослідженні впливу швидкісного режиму перероблення при 260°C на реологічні властивості композитів на основі ПА відзначене монотонне зниження в'язкості розплавів при підвищенні швидкості зсуву в дисковій зоні екструдера. Міцносні показники зразків помітно погіршуються. Таким чином, підвищення температури перероблення вище 250°C у всьому інтервалі швидкостей зсуву негативно впливає на властивості матеріалу та прискорює протікання деструктивних процесів.

Здійснені дослідження вказують широку можливість регулювання реологічних і фізико-механічних властивостей композитів на основі ПА-6 та органомодифікованого монтморилоніту за рахунок зміни параметрів термомеханічного впливу на процеси деламінації шаруватої структури монтморилоніту.

Спостерігається як істотне поліпшення властивостей виробів із ПА-6 та 2% органомодифікованого монтморилоніту при температурі перероблення 250°C у діапазоні швидкостей зсуву 200–300 с<sup>-1</sup>, так і погіршення властивостей в інших умовах, що обумовлено зміною величини молекулярної маси й молекулярно-масового розподілу ПА-6 при екструзії з органомодифікованим монтморилонітом. Ці зміни впливають на реологічні властивості розплаву матеріалу.

Так, вже при введенні 1% модифікованого монтморилоніту в поліамід міцність – при розриві зростає на 50% порівняно з вихідним поліамідом. Ударна в'язкість збільшується на 114%, а відносне подовження – на 22%. При зростанні концентрації модифікованого монтморилоніту в поліаміді від 1% до 2% міцність при розриві і відносне подовження залишаються майже незмінними. Ударна в'язкість зростає на 140% і складає 76 кДж/м<sup>2</sup> порівняно з 32 кДж/м<sup>2</sup> для вихідного поліаміду. Збільшення кількості модифікованого монтморилоніту в композиції до 5% призводить до зменшення відносного подовження на 40%. При цьому міцність при розриві

зростає лише на 12%, а ударна в'язкість – на 61%. Таким чином, оптимальним є вміст 2 мас.% модифікованого полііононом монтморилоніту в композиції на основі поліаміду-6.

Аналогічна тенденція зростання фізико-механічних властивостей спостерігається і в композиціях на основі полістиролу, однак має менш виражений характер. Так, при концентрації модифікованого монтморилоніту в полістиролі 1% і 2% міцність при розриві збільшується на 21% і 28% відповідно. Ударна в'язкість при цьому зростає відповідно на 12% і 27%, а відносне подовження на 192% і 212%. Слід відзначити, що для зразків композиції полістирол+2% модифікованого полііононом монтморилоніту спостерігається навіть утворення “шийки” при розтязі, що свідчить про суттєві структурні зміни. Збільшення концентрації модифікованого монтморилоніту в полістиролі до 5% супроводжувалось падінням ударної в'язкості на 23% і відносного подовження на 9%. Міцність при розриві композиту полістиролу при такій концентрації модифікованого монтморилоніту залишилась майже незмінною.

Одержані дані, свідчать про те, що відповідна оброблення в дисковому зазорі приводить до істотного підвищення механічних властивостей виробів, виготовлених з полімерних нанокompозитів.

Даний ефект можна пояснити двома основними причинами. По-перше, у дисковому зазорі можна створити швидкості зсуву у інтервалі  $10^2$ – $10^4$  с<sup>-1</sup>, причому на різних проміжках за часом, що приводить до поділу наноагрегатів на окремі елементи, які мають вільні радикали, що дозволяють створювати нові зв'язки. По-друге, дані елементарні наночастки рівномірно розподіляються по всій полімерній матриці, створюючи більш розгалужену площу контакту між наночастками й розплавом полімеру.

Результати фізико-механічних випробувань композитів у поєднанні зі структурними дослідженнями свідчать про наявність наноструктури в полімерних композитах.

Аналізуючи одержані при випробуваннях зразків і значення критерію швидкості протікання процесів деламінації шаруватої структури монтморилоніту, дані фізико-механічних властивостей, зіставляючи значення, одержані при випробуваннях зразків композитів, перероблених при різних технологічних режимах, можна запропонувати використання критерію для оцінювання фізико-хімічних перетворень, що протікають у композиті при зміні термомеханічного впливу. Визначений оптимальний режим одержання полімерних нанокompозитів на використуваному екструдері у виробі з поліпшеними фізико-механічними характеристиками: температура перероблення 250–260°C, швидкість

обертання диска 100–110 об./хв, що забезпечує рівень, швидкості зсуву 200–300 с<sup>-1</sup> та часу перебування в дисковій зоні 8–9 с, повна деформація зсуву 7500–8500.

Використовуючи математичну модель процесу черв'ячно-дискової екструзії, розраховані вихідні дані для проектування апарата продуктивністю 100 кг/год і технологічні параметри з перероблення нанокompозитів на основі поліамідів та органо модифікованих монтморилонітів у виробі із зазначеним рівнем властивостей.

З метою вибору оптимальних технологічних параметрів процесу лиття під тиском нами здійснено дослідження залежності механічних і теплофізичних властивостей композитів від температури лиття та часу витримкування під тиском. Результати досліджень властивостей композитів від температури лиття під тиском наведено у табл. 2.

На залежності ударної в'язкості нанокompозиту на основі поліаміду-6 від температури лиття спостерігається максимум при температурі 260°C. Таким чином, саме ця температура сприяє утворенню найміцнішої структури нанокompозиту. Ударна в'язкість композиту зростає від 73 кДж/м<sup>2</sup> при 240°C до 76 кДж/м<sup>2</sup> при 260°C, а потім знижується до 73 кДж/м<sup>2</sup> при 280°C. Міцність при розтязі зростає від 45 МПа при 240°C до 47 МПа при 260°C; далі вона знижується до 43 МПа при 280°C.

Таблиця 2  
Властивості нанокompозитів на основі поліаміду-6 в залежності від температури лиття під тиском (концентрація модифікованого полііононом монтморилоніту 2%)

Властивості	Температура зони дозування, °C				
	240	250	260	270	280
Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>	73	74	76	74	73
Міцність на розрив, МПа	45	45	47	46	43
Відносне подовження при розриві, %	32	33	35	35	33

Відносне подовження матеріалу повільно збільшується від 32% при 240°C до 35% при 260°C, а при 280°C знижується до 33%. Таким чином, температура перероблення мало впливає на відносне подовження зразків при розтязі, і тільки в окремих випадках – при зростанні температури від 240°C до 270°C – вона досить помітно збільшується, а при 280°C – знижується до 33%.

Отже, нами визначено, що оптимальною температурою переробки композиту є 260°C. Матеріал, що був одержаний при цій температурі, має найкращі властивості у порівнянні з композитами, які були одержані при інших тем-

пературах, а саме: високе значення відносного подовження при розриві – 34%; найбільшу міцність при розтязі – 47 МПа; найбільшу ударну в'язкість – 76 кДж/м<sup>2</sup>.

У табл. 3 наведено вплив часу витримування під тиском на властивості нанокompозитів на основі поліаміду-6.

Виходячи з даних табл. 3, можна констатувати, що час витримування під тиском по-різному впливає на фізико-механічні властивості композиту. Ударна в'язкість композиту зростає при зростанні часу витримування під тиском від 73 кДж/м<sup>2</sup> при 5 с до 76 кДж/м<sup>2</sup> при 40 с. Це пов'язано з більш ущільненою і упорядкованою структурою.

Таблиця 3

Вплив часу витримування під тиском на властивості нанокompозитів на основі поліаміду-6

Властивості	Час витримки під тиском, с			
	5	10	20	40
Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>	73	74	76	76
Міцність при розтязі, МПа	45	45	46	46
Відносне видовження при розриві, %	35	34	34	34

Міцність при розтязі нанокompозитів на основі поліаміду-6 має максимальне значення при часі витримування під тиском 20 с – 47 МПа. При часі витримування 5 с міцність при розтязі композиту складає 45 МПа, при 10 с – 45 МПа, а при 40 с – 46 МПа. Отже, як бачимо, чим більшим є час витримування під тиском зразків, тим більш міцним є композит. Але при дуже високому часі витримування (40 с) міцність починає знижуватися.

Відносне подовження при розриві композиту майже не залежить від часу витримування, і тільки у разі збільшення часу витримування від 5 с до 10 с має місце зниження відносного видовження від 35,0% до 34,0%.

Таким чином, нами обрано час витримування 20 с. У цих умовах одержуємо композит з високими механічними властивостями.

Оптимізовано параметри процесу екструзії при виготовленні нанокompозитів за наступними параметрами: швидкість обертання шнека, величина дискового зазора, температура в зоні дозування. Для поліаміду-6 оптимальними є такі параметри: швидкість обертання шнека – 150 об./хв; величина дискового зазора – 4 мм; температура в зоні дозування – 260°C.

Проаналізовано термостійкість одержаних нанокompозитів порівняно з вихідними поліамідом-6. На рис. 5 наведено криві термогравіметричного аналізу для композитів на основі поліаміду-6, з оптимальною, з точки зору підвищення

фізико-механічних характеристик, концентрацією модифікованого монтморилоніту – 2%. Аналіз кривих втрати маси для поліамідних композитів свідчить про зміну характеру процесу деструкції. Термостійкість композиту змінюється несуттєво, однак температура 50%-вої втрати маси підвищується на 120°C для поліаміду з модифікованим монтморилонітом. Для композиту з немодифікованим монтморилонітом термостійкість зросла на 20°C порівняно з вихідним поліамідом. Крім цього, простежуються два процеси, які відбуваються при деструкції композиту поліаміду з модифікованим монтморилонітом. У температурному діапазоні 380–550°C маса знижується повільно, а після 550°C лавиноподібно, з більш високою швидкістю порівняно з вихідним поліамідом.

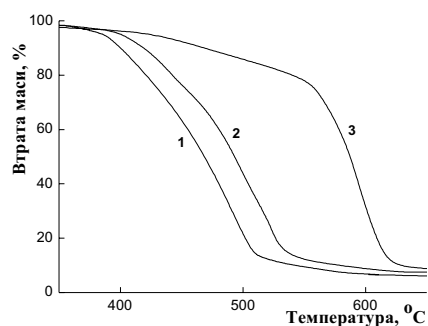


Рис. 5. Криві втрати маси поліаміду-6 (1), композиту поліамід-6+2 мас.% немодифікованого монтморилоніту (2) і поліамід-6+2 мас.% модифікованого монтморилоніту

Зростання термостійкості досліджених нанокompозитів на основі поліаміду пов'язане зі зміною бар'єрних властивостей. Нанорозмірні частинки монтморилоніту з товщиною біля 1,5 нм і довжиною та шириною в декілька мікрон, перешкоджають дифузії молекул кисню і тим самим уповільнюють каталітичну деструкцію полімеру.

На рис. 6, 7 надано ширококутові рентгенограми композитів, одержаних при екструзії у порівнянні з профілями розсіювання механічних сумішей порошоків полімерів з 2% модифікованого монтморилоніту.

У частковокристалічному поліаміді-6 спостерігаються суттєві структурні зміни. В області малих кутів для нанокompозиту на основі ПА-6 (рис. 6) спостерігаємо відсутність максимуму, характерного для модифікованого монтморилоніту, що разом з його наявністю у механічній суміші ПА-6 і 2% модифікованого монтморилоніту свідчить про руйнування шаруватої структури модифікованого монтморилоніту і формування у ПА-6 нанорозмірної неорганічної фази.

Для ПА-6 можливі дві стабільні кристалічні модифікації, які ідентифікуються як  $\alpha$ - та  $\gamma$ -фази. На дифракційній кривій  $\alpha$ -фази ПА-6 (рис. 7) спостерігаються два інтенсивних максимуми при

$2\theta \approx 20^\circ$  ( $d=0,44$  нм) та  $2\theta \approx 25^\circ$  ( $d=0,37$  нм), а на дифрактограмі  $\gamma$ -фази ПА-6 тільки один пік в області  $2\theta=21^\circ$  ( $d=0,41$  нм). На рис. 7 надано дифрактограми вихідного ПА-6 та композицій на основі ПА-6 і 1, 2, 5% модифікованого монтморилоніту.

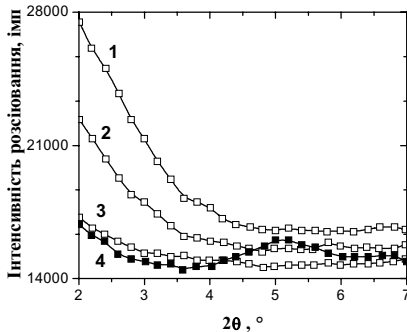


Рис. 6. Ширококутові дифрактограми вихідного ПА-6 (3), нанокompозиту, який містить 1 (2) і 2 мас.% модифікованого монтморилоніту (1) в порівнянні з розсіюванням механічною сумішшю, яка містить 2 мас.% модифікованого монтморилоніту (4)

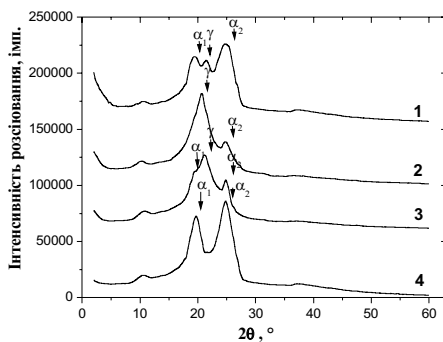


Рис. 7. Дифрактограми ПА-6 (4); композиції ПА-6+1% (3), ПА-6+2% (2) і ПА-6+5% (1) модифікованого монтморилоніту

Характерними особливостями  $\alpha$ -фази є утворення водневих зв'язків між молекулами «направленими» у протилежних напрямках та зсув асоціатів на 3/14 періоду ідентичності. Молекули у цьому випадку приймають повністю випрямлену конформацію. Для  $\gamma$ -фази характерне утворення водневих зв'язків між паралельними ланцюгами, «направленими» в одному напрямі. Це призводить до дещо скрученої конформації макромолекул, а відповідно, і до зменшення параметрів ідентичності у порівнянні з  $\alpha$ -фазою.

Для вихідного ПА-6 характерна  $\alpha$ -модифікація кристалічної решітки. Для нанокompозитів на основі ПА-6 та модифікованого монтморилоніту спостерігається формування нової  $\gamma$ -фази. При введенні 1% та 2% модифікованого монтморилоніту в ПА-6 значно знижується дифракційна інтенсивність піків  $\alpha$ -фази поряд з появою нового піка в області кутів  $2\theta=21^\circ$ , характерного

для кристалічної  $\gamma$ -фази ПА-6. При підвищенні концентрації модифікованого монтморилоніту до 5% вміст  $\gamma$ -фази в композиті стає незначним.

Очевидно, що деламінація кристалічної структури модифікованого монтморилоніту супроводжується зміною режимів кристалізації композитів і формування нової  $\gamma$ -кристалічної фази за гетерогенним механізмом зародкоутворення.

Наявність кристалічної  $\gamma$ -форми у досліджуваних нанокompозитах підтверджується також експериментальними даними диференційної скануючої калориметрії. На рис. 8 надано ДСК-криві вихідного ПА-6 та досліджуваних нанокompозитів.

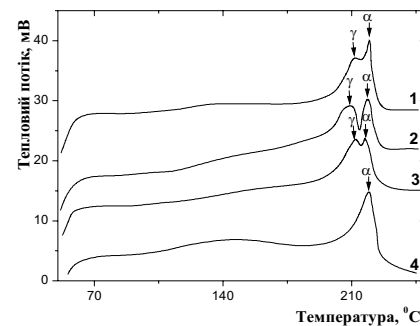


Рис. 8. ДСК-криві вихідного ПА-6 (4), нанокompозитів ПА-6+1% (3), ПА-6+2% (2), ПА-6+5% (1) модифікованого монтморилоніту

Для вихідного поліаміду спостерігається тільки один пік плавлення при температурі  $220^\circ\text{C}$ , який відповідає плавленню кристалічної  $\alpha$ -фази ПА-6. Для нанокompозитів на ДСК-кривих характерним є наявність двох піків плавлення: високотемпературного – при  $220^\circ\text{C}$ , який відповідає плавленню кристалічної  $\alpha$ -форми, та низькотемпературного – в області  $210\text{--}215^\circ\text{C}$ , який відповідає плавленню кристалічної  $\gamma$ -форми ПА-6. Максимальна інтенсивність піка плавлення  $\gamma$ -форми спостерігається для нанокompозиту з 2% модифікованого монтморилоніту, що цілком корелює з результатами ширококутової

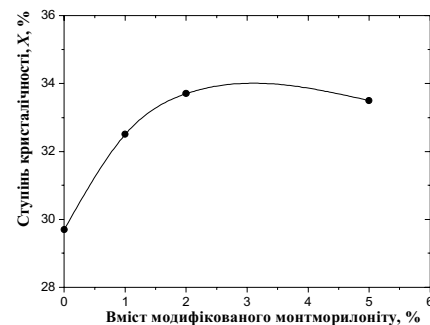


Рис. 9. Залежності ступеня кристалічності зразка від вмісту модифікованого монтморилоніту в композитах на основі ПА-6

рентгенографії. Оскільки для всіх композитів спостерігається наявність як  $\alpha$ - так і  $\gamma$ -фази, за ентальпію плавлення вибрали усереднене значення 190 Дж/г.

На рис. 9 надана залежність ступеня кристалічності зразка від вмісту модифікованого монтморилоніту в композитах на основі ПА-6.

Ступінь кристалічності для нанокompозитів вищий за вихідний ПА-6, тобто частки модифікованого монтморилоніту діють як гетерогенні агенти зародкоутворення.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Utracki L.A.* Clay-containing polymeric nanocomposites. – Smithers Rapra Publishing, 2004. – 785 p.
2. *Chen C.* Epoxy layered–silicate nanocomposites / Chenggang Chen, Mohammad Khobaib, David Curliss // *Progress in Organic Coatings.* – 2003. – Vol.47. – P.376-383.
3. *Zhong Y., Zhu Z., Wang S.* Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite // *Polymer.* – 2005. – Vol.104. – P.785-796.
4. *Сухий К.М.* Технологія модифікації монтморилоніту полііоненами // *Вопр. хімії и хім. технології.* – 2013. – № 5. – С.
5. *P. Uthirakumar, Y. Hahn, K. Nahm* Exfoliated high–impact polystyrene/MMT nanocomposites prepared using anchored cationic radical initiator–MMT hybrid // *European Polymer Journal.* – 2005. – Vol.35. – P.987-995.

Надійшла до редакції 2.07.2013