

В. В. Красінський¹, В. В. Кочубей², В. М. Земке¹, Л. Дулебова³, О. О. Іванух¹

¹ Національний університет "Львівська політехніка",

кафедра хімічної технології переробки пластмас,

² кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії;

³ Технічний університет Кошице, Словаччина

vkrasinsky82@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ УМОВ ОДЕРЖАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ ПА6/MMT НА ЇХ ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

<https://doi.org/10.23939/ctas2022.01.160>

Досліджено вплив додаткового термічного і термомеханічного оброблення нанокompозитів ПА6/MMT, одержаних із форміатного розчину, на їх термостійкість та технологічні властивості. Термічним аналізом встановлено, що нагрівання нанокompозиту до температури 250 °C та оброблення його на капілярному пластометрі ИИРТ за температури 230 °C підвищують ступінь кристалічності та термостійкість зразків. Показано, що додатково оброблені нанокompозити характеризуються також нижчою текучістю та значно вищими значеннями температури розм'якшення.

Ключові слова: поліамід; монтморилоніт; нанокompозит; термостійкість; ступінь кристалічності; показник текучості розплаву; температура розм'якшення.

Вступ

Поліамід-6 (ПА6) є важливим конструкційним термопластичним полімером із високою міцністю, стійкістю до розчинників і хорошою технологічністю. Однак ПА6 має порівняно високу швидкість кристалізації, що є причиною високої усадки під час лиття під тиском і внаслідок цього нестабільності розмірів виробів. Крім того, ПА6 характеризується високою гігроскопічністю, що може спричиняти зниження термостійкості та механічних властивостей виробів під час експлуатації. Недоліки ПА6 можна усунути фізичною модифікацією різними наповнювачами [1].

Полімерні композити на основі поліаміду і таких армувальних наповнювачів, як скловолокно або вуглецеве волокно, характеризуються підвищеними міцністю та термостійкістю [2]. Полімерна матриця і наповнювач у цьому випадку зв'язані між собою слабкими міжмолекулярними взаємодіями, хімічні взаємодії між ними відсутні [3]. Якщо б армувальний матеріал міг бути диспергованим в композиті на молекулярному (нанометричному) рівні й утворював з матрицею хімічні зв'язки, тоді можна було б досягти значно вищих показників механічних властивостей або навіть отримати принципово

нові властивості [4]. Для досягнення цієї мети як модифікатор для поліаміду доцільно використовувати алюмосилікатні глинисті матеріали (монтморилоніт (ММТ), сапоніт, гекторит тощо) [5]. Шар силікатного глинистого мінералу має товщину близько 1 нм і складається із лусочок завширшки близько 100 нм. Це наповнювач з дуже високим співвідношенням лінійних розмірів [6]. Завдяки рівномірній дисперсії однакових об'ємів скловолокна й алюмосилікату в поліаміді частинок алюмосилікату буде у 10⁹ разів більше, ніж частинок скловолокна, і вони займатимуть ще на кілька порядків більшу площу [7].

Алюмосилікатні поліамідні нанокompозити почали активно досліджувати та застосовувати у 1990-ті роки [8] завдяки їх високим бар'єрним властивостям, міцності, підвищеним термо- і вогнестійкості [9]. З часу перших досліджень ПА6/MMT нанокompозитів, які отримували інтеркаляційною полімеризацією [8], вчені розробили багато нових методів їх одержання [10, 11].

Автори роботи [12] досліджували вплив наноглини на зносостійкість нанокompозитів ПА6 залежно від способу одержання. Під час екструзії із розплаву чистої наноглини та органоглини з ПА6 отримували сильно агреговану та

розшаровану структури відповідно. За допомогою методу мокрого змішування в екструдері розплаву ПА6 із водно-глиняною суспензією також отримали розшарований нанокompозит. Найвищою зносостійкістю характеризувався нанокompозит на основі органічно модифікованої глини. Встановлено, що вирішальне значення для зносостійкості має міжфазова адгезія глини до полімерної матриці, а не морфологія розшарування глини.

У роботі [13] нанокompозити на основі ПА6 отримували полімеризацією *in situ* капролактаму з органічно модифікованим ММТ у вигляді ультразвукової дисперсії. Залежно від концентрації монтморилоніту були отримані інтеркальовані або розшаровані нанокompозити, швидкість кристалізації яких була значно нижчою, ніж чистого ПА6. Водночас нанокompозити ПА6/ММТ, одержані в розплаві, кристалізуються швидше [14].

Отже, спосіб одержання нанокompозитів на основі ПА6 та алюмосилікатів істотно впливає на їх структуру та експлуатаційні характеристики.

У попередній праці [15] ми розробили метод одержання нанокompозитів на основі ПА6 та модифікованого ММТ осадженням із розчину у мурашиній кислоті.

Мета цієї роботи – дослідити вплив додаткового термічного і термомеханічного оброблення нанокompозитів ПА6/ММТ, одержаних з форміатного розчину, на їх термостійкість та технологічні властивості.

Матеріали та методи досліджень

У роботі використано:

- поліамід марки ПА6-210/310 (фірми “Тродно-Азот”, Білорусь) з ПТР_{230/2,16} = 19 г/10 хв, температурою плавлення 215 °С, густиною $\rho_{20} = 1,12 \text{ г/см}^3$; перед використанням ПА6 сушили у вакуумі за 90 °С впродовж 2 год;

- полівінілпіролідон марки ПВП 12600 (фірми “АТ Синтвіта”, Росія) з молекулярною масою 12600 ± 2700 , температурою розм’якшення 140–160 °С, густиною за 20 °С $1,19 \text{ г/см}^3$, який перед змішуванням сушили у вакуумі за температури 60–70 °С впродовж 2–3 год;

- монтморилоніт марки Fluka 69911 (SIGMA-ALDRICH) з площею поверхні $250 \text{ м}^2/\text{г}$ та рН – 4–5;

- хімічно чисті розчинники, такі як ацетон, бензен і 85 % мурашина кислота.

Для покращення сумісності монтморилоніту з термопластичними полімерами його попередньо інтеркалювали полівінілпіролідом у співвідношенні ММТ:ПВП=1:5 (МПС) у водному розчині в ультразвуковому полі [16, 17].

Нанокompозит на основі ПА6 та МПС одержували так. Спочатку розчиняли 15 г ПА6 в 100 мл 85 % мурашиної кислоти за допомогою електромагнітної мішалки упродовж 2–3 годин без нагрівання. Після повного розчинення ПА6 до розчину додавали 10 % мас. МПС. Суміш ретельно перемішували до утворення стійкого колоїдного розчину. Осадження полімерного комплексу здійснювали ацетон-бензеновою сумішшю (ацетон : бензен = 1 : 1 об. ч.). Осад відфільтровували, промивали ацетоном і сушили у вакуумі (10 Па) спочатку за температури 80 °С впродовж 8 год, потім за температури 105 °С 2 год. Отримали нанокompозит у вигляді білого тонкодисперсного порошку [15]. Для дослідження впливу умов оброблення на термостійкість і текучість нанокompозиту на основі ПА6/МПС = 90/10 м. ч., одержаного з форміатного розчину (зразок 1), його нагрівали до температури 250 °С і повільно охолоджували (зразок 2), а також піддавали деформації зсуву на капілярному пластометрі ИИРТ за температури 230 °С і навантаження 5 кг (зразок 3).

Термічний аналіз здійснювали за допомогою дериватографа Q-1500D системи Паулік – Паулік – Ердей. Обладнання дає змогу одночасно визначати втрату маси (термогравіметрія – ТГ), швидкість втрати маси (диференційна термогравіметрія – ДТГ) та теплові ефекти (ДТА). Дослідження виконували в динамічному режимі на повітрі зі швидкістю нагрівання 3 °С/хв, використовуючи зразки масою 0,2 г у подрібненому вигляді. Речовиною порівняння був оксид алюмінію. Дериватографічні дослідження зразків здійснювали в інтервалі температур 20–600 °С.

Показник текучості розплаву (ПТР) зразків нанокompозитів визначали на капілярному віскозиметрі ИИРТ за температури 230 °С і навантаження 2,16 кг.

Результати досліджень та їх обговорення

Результати термічного аналізу цих зразків подано в табл. 1, а також у вигляді зведених термогравіметричних (ТГ) кривих та кривих диференційного термічного аналізу (ДТА) (рис. 1). На рис. 2 наведена термограма зразка 3.

Таблиця 1

Результати термогравіметричного аналізу нанокompозитів ПА6/ММТ

Зразок	Стадія термолізу	Температурний інтервал, °C	Втрата маси, %
Зразок 1	I	20–141	1,84
	II	141–220	–
	III	220–264	0,77
	IV	264–351	6,21
	V	351–465	80,33
	VI	465–600	8,87
Зразок 2	I	20–190	–
	II	190–237	–
	III	237–270	0,31
	IV	270–352	5,55
	V	352–468	83,99
	VI	468–600	7,94
Зразок 3	I	20–197	3,67
	II	197–241	–
	III	241–291	0,70
	IV	291–355	5,55
	V	355–441	79,98
	VI	441–550	7,86

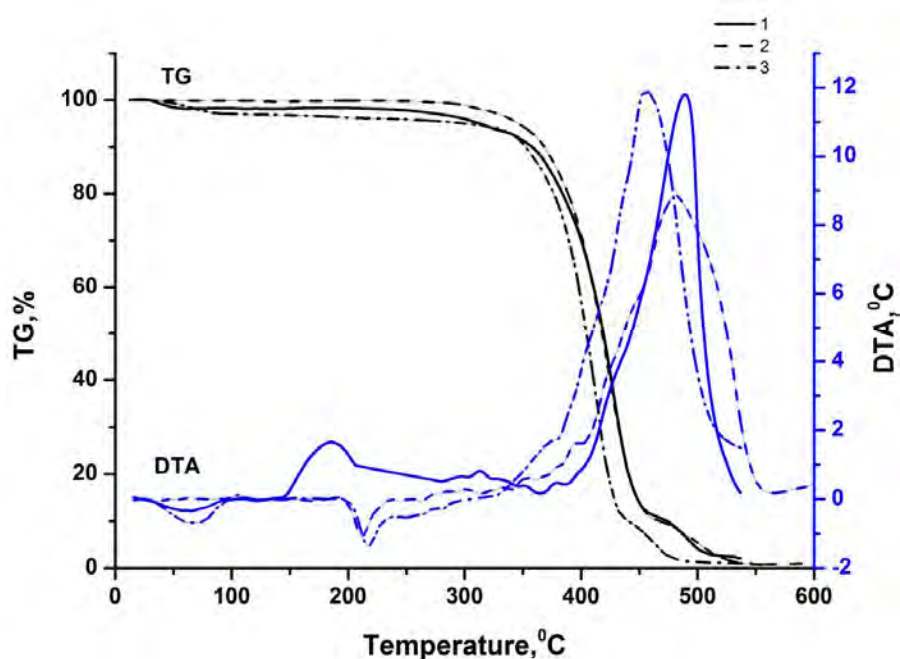


Рис. 1. Зведені криві ТГ і ДТА зразків нанокompозитів ПА6/МПС = 90/10 м. ч., одержаних з форміатного розчину: 1 – нанокompозит ПА6/МПС; 2 – нанокompозит, термооброблений за 250 °C; 3 – нанокompозит, оброблений на капілярному пластометрі за температури 230 °C

Термоліз зразка 1 відбувався упродовж шести стадій. На першій стадії в температурному інтервалі 20–141 °C виділяються леткі компоненти, наявні у зразку. Цей процес супроводжується невеликою втратою маси зразка (табл. 1) та появою неглибокого ендотермічного ефекту на кривій ДТА (рис. 1).

У температурному інтервалі 141–220 °C, на другій стадії термолізу, відбуваються процеси кристалізації ПА-6, які супроводжуються появою чіткого екзотермічного ефекту на кривій ДТА. Вони здійснюються без втрати маси зразка. В температурному інтервалі 220–264 °C відбу-

вається плавлення утворених кристалітів, що доповнюється процесами руйнування фізичної інтерполімерної структури зразка 1 з втратою маси 0,77 %. На кривій ДТА з'являється ендотермічний ефект.

У температурному інтервалі 264–351 °С, на четвертій стадії термолізу, відбуваються термоокисні та деструктивні процеси компонентів зразка 1. Вони супроводжуються втратою маси зразка нанокompозиту ПА-6/МПС (6,21 %) та появою екзотермічного ефекту на кривих ДТА.

На п'ятій стадії термолізу в температурному інтервалі 351–465 °С відбувається глибока термоокисна деструкція зразка 1, яка супроводжується згорянням залишків деструкції. Цим процесам відповідають інтенсивна втрата маси зразка 80,3 % (табл. 1), стрімкий екзотермічний ефект на кривій ДТА і глибокий екстремум на кривій ДТГ (рис. 2).

У температурному інтервалі 465–600 °С на шостій стадії термолізу відбувається згоряння органічного залишку зразка 1.

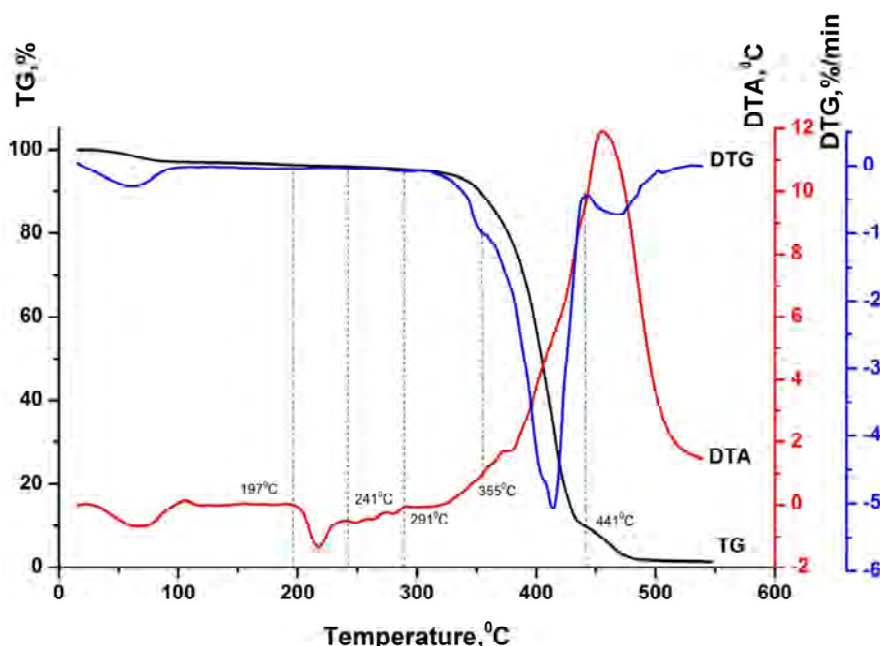


Рис. 2. Термограма нанокompозиту ПА6/МПС = 90/10 м. ч., одержаного з форміатного розчину та додатково обробленого на капілярному пластометрі за температури 230 °С

Вигляд термограм зразків 2 і 3 дещо відрізняється порівняно зі зразком 1. Це свідчить про різну природу процесів, які відбуваються на певних стадіях термолізу зразків. Таку відмінність можна пояснити умовами додаткового оброблення зразка нанокompозиту, зокрема, нагріванням та дією значних деформацій зсуву, що забезпечило утворення типової для полікапроаміду кристалічної структури [14].

На кривій ТГ зразка 2, який зазнав термічного оброблення, не спостерігається втрати маси в області низьких температур, що свідчить про відсутність летких компонентів у цьому зразку.

На кривих ДТА зразків 2 і 3, які зазнали термічного оброблення та значних деформацій зсуву, відсутні теплові ефекти, які відповідають процесам кристалізації ПА-6. Замість них на кривих ДТА в температурному інтервалі 190–

241 °С з'являються ендотермічні ефекти процесів плавлення кристалітів [13], що утворились під час оброблення зразків. Максимум ендотермічного ефекту зразка 2 відповідає температурі 212 °С, а зразка 3 – температурі 218 °С.

Тепловий ефект плавлення зразка 3 є глибшим, порівняно зі зразком 2, а його максимум зміщений в область вищих температур. Це свідчить про вищий ступінь кристалічності зразка 3.

У температурному інтервалі 237–291 °С, на третій стадії термолізу, на кривих ДТА зразків 2 і 3 спостерігається поява неглибоких ендотермічних ефектів, які супроводжуються незначною втратою маси зразків (табл. 1). В цій області температур відбуваються руйнування фізичних зв'язків у інтерполімерній матриці композитів та часткова деструкція ПВП.

У температурному інтервалі 270–355 °С, на четвертій стадії термолізу, відбувається термо-окисна деструкція зразків 2 і 3. Цей процес супроводжується втратою маси зразків та появою екзотермічних ефектів на кривих ДТА.

Зауважимо, що зразки 2 і 3, які зазнали відповідного оброблення, відзначаються підвищеною термічною стійкістю, порівняно зі зразком 1. Про це свідчить зменшення температурних інтервалів термічної деструкції зразків 2 і 3 в область вищих температур. Під час термічного розкладу ці зразки менш інтенсивно втрачають масу. Термічна деструкція зразка 1 починається за температури 264 °С, упродовж деструкції він втрачає 6,21 % маси. Деструктивні та термо-окисні процеси в зразках 2 і 3 починаються за температур 270 °С і 291 °С, відповідно. Втрата маси зразків 2 і 3 під час деструкції становить 5,55 % (табл. 1). Найвищою термічною стійкістю відзначається зразок 3, термічна деструкція цього зразка відбувається за найвищих температур (рис. 2).

У температурному інтервалі 352–468 °С, на п'ятій стадії термолізу, в зразках 2 і 3 спосте-

рігаються глибокі деструктивні процеси, які супроводжуються згорянням залишків деструкції. В цьому температурному інтервалі відбувається повне руйнування композитів. На кривих ДТА зразків у цьому температурному інтервалі з'являються стрімкі екзотермічні ефекти (рис. 1). Термоліз завершується згорянням піролізного залишку композитів.

Спосіб додаткового оброблення нанокompозиту ПА6/МПС, одержаного з розчину, істотно впливає і на його технологічні властивості. ПТР зразків 2 і 3 суттєво нижчі, ніж зразка 1, водночас температура розм'якшення цих зразків істотно зростає (табл. 2). Такі результати можна пояснити утворенням внаслідок додаткового термооброблення щільнішої та впорядкованішої структури нанокompозиту, яка розм'якшується за вищих температур. Також можна стверджувати, що нанокompозити ПА6/МПС, одержані із розчину в мурашиній кислоті, характеризуються хорошою технологічністю, зокрема високою текучістю, незалежно від способу їх додаткового оброблення. Це дає змогу переробляти їх на вироби литтям під тиском.

Таблиця 2

ПТР та температура розм'якшення нанокompозитів ПА-6/ММТ

Зразок	ПТР _{230/2,16} , г/10 хв	Температура розм'якшення, °С
Зразок 1	36	165
Зразок 2	29	182
Зразок 3	23	191

Висновки

У роботі досліджено вплив умов одержання нанокompозитів ПА6/ММТ на їх термо-стійкість та технологічні властивості.

За результатами термічного аналізу можна зробити висновок, що в результаті теплового та тепломеханічного оброблення зразка нанокompозиту ПА6/МПС = 90/10 м. ч., одержаного з форміатного розчину, вдається отримати нанокompозити із упорядкованішою кристалічною структурою, характерною для полікапроаміду. Про це свідчить поява ендотермічних ефектів плавлення кристалітів на кривих ДТА цих зразків у температурному інтервалі 190–241 °С. В отриманих композитів покращені експлуатаційні характеристики, зокрема вища на 6 і 27 °С термічна стійкість порівняно із необробленим нанокompозитом. Початкові деструктивні процеси в таких зразках також характеризуються меншою втратою маси.

References

1. Krishna, S., & Patel, C. M. (2020). Computational and experimental study of mechanical properties of Nylon 6 nanocomposites reinforced with nanomilled cellulose. *Mechanics of Materials*, 143, 103318. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2020.103318>.
2. Ma, Y., Jin, S., Yokozeki, T., Ueda, M., Yang, Y., Elbadry, E. A., Hamada, H., & Sugahara, T. (2020). Effect of hot water on the mechanical performance of unidirectional carbon fiber-reinforced nylon 6 composites. *Composites Science and Technology*, 200, 108426. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108426>.
3. Hagihara, H., Watanabe, R., Shimada, T., Funabashi, M., Kunioka, M., & Sato, H. (2018). Degradation mechanism of carbon fiber-reinforced thermoplastics exposed to hot steam studied by chemical and structural analyses of nylon 6 matrix. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 112, 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.05.034>.
4. Yañez-Macias, R., Hernandez-Hernandez, E., Gallardo-Vega, C. A., Ledezma-Rodríguez, R., Ziolo, R. F., Mendoza-Tolentino, Y., Fernández-Tavizon, S.,

- Avila-Orta, C. A., Garcia-Hernandez, Z., & Gonzalez-Morones, P. (2019). Covalent grafting of unfunctionalized pristine MWCNT with nylon-6 by microwave assist in-situ polymerization. *Polymer*, 185, 121946. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121946>.
5. El Achaby, M., Ennajih, H., Arrakhiz, F. Z., El Kadib, A., Bouhfid, R., Essassi, E., & Qaiss, A. (2013). Modification of montmorillonite by novel geminal benzimidazolium surfactant and its use for the preparation of Polymer Organoclay nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 51, 310–317. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.03.009>.
6. Alves, J. L., Rosa, P. de, & Morales, A. R. (2017). Evaluation of organic modification of montmorillonite with Ionic and nonionic surfactants. *Applied Clay Science*, 150, 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.001>.
7. Rajeesh, K. R., Gnanamoorthy, R., & Velmurugan, R. (2010). Effect of humidity on the indentation hardness and flexural fatigue behavior of polyamide 6 nanocomposite. *Materials Science and Engineering: A*, 527(12), 2826–2830. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.01.070>.
8. Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). Mechanical properties of Nylon 6-Clay Hybrid. *Journal of Materials Research*, 8(5), 1185–1189. <https://doi.org/10.1557/jmr.1993.1185>.
9. Chen, H.-B., & Schiraldi, D. A. (2018). Flammability of polymer/clay aerogel composites: An overview. *Polymer Reviews*, 59(1), 1–24. <https://doi.org/10.1080/15583724.2018.1450756>.
10. Bilotti, E., Zhang, R., Deng, H., Quero, F., Fischer, H. R., & Peijs, T. (2009). Sepiolite needle-like clay for PA6 nanocomposites: An alternative to layered silicates? *Composites Science and Technology*, 69(15–16), 2587–2595. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.07.016>.
11. Fornes, T. D., Hunter, D. L., & Paul, D. R. (2004). Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer*, 45(7), 2321–2331. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.01.061>.
12. Dasari, A., Yu, Z., Mai, Y., Hu, G., & Varlet, J. (2005). Clay exfoliation and organic modification on wear of Nylon 6 nanocomposites processed by different routes. *Composites Science and Technology*, 65(15–16), 2314–2328. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.06.017>.
13. McAdam, C., Hudson, N., Liggat, J., & Pethrick, R. (2008). Synthesis and characterization of nylon 6/clay nanocomposites prepared by ultrasonication and in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(4), 2242–2251. DOI: 10.1002/app.25599.
14. Seltzer, R., Mai, Y., & Frontini, P. (2012). Creep behaviour of injection moulded polyamide 6/organoclay nanocomposites by nanoindentation and cantilever-bending. *Composites Part B: Engineering*, 43(1), 83–89. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.04.035.
15. Krasinskyi, V. V., Suberlyak, O. V., Zemke, V. M., Chekailo, M. V., & Pankiv, M. O. (2021). Obtaining of nanocomposites based on montmorillonite and Polyamide in solution. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 4(1), 172–178. <https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.172>.
16. Krasinskyi, V., Kochubei, V., Klym, Y., & Suberlyak, O. (2017). Thermogravimetric research into composites based on the mixtures of polypropylene and modified polyamide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4(12 (88), 44–50. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.108465.
17. Krasinskyi, V., Suberlyak, O., Dulebová, L., & Antoniuk, V. (2017). Nanocomposites on the Basis of Thermoplastics and Montmorillonite Modified by Polyvinylpyrrolidone. *Key Engineering Materials*, 756, 3–10. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.756.3.

V. V. Krasinskyi¹, V. V. Kochubei², V. M. Zemke¹, L. Dulebova³, O. O. Ivanukh¹

¹ Lviv Polytechnic National University,

Department of Chemical Technology of Plastics Processing,

² Department of Physical, Analytical and General Chemistry,

³ Technical University of Kosice, Slovakia

INVESTIGATION OF INFLUENCE OF CONDITIONS OF OBTAINING PA6/MMT NANOCOMPOSITES ON THEIR THERMAL PROPERTIES

The influence of additional thermal and thermomechanical treatment of PA6/MMT nanocomposites obtained from the formic acid solution on their heat resistance and technological properties was investigated. Thermal analysis established that heating the nanocomposite to a temperature of 250 °C and treating it on a capillary plastometer IIRT at a temperature of 230 °C increases the degree of crystallinity and heat resistance of the samples. It is shown that additionally treated nanocomposites also have lower fluidity and significantly higher values of softening temperature.

Key words: polyamide; montmorillonite; nanocomposite; heat resistance; degree of crystallinity; melt flow rate; softening temperature.