

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**

УДК 678.632:661.683

**ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИАМИДА 6  
МОДИФИЦИРОВАНИЕМ МЕТАЛЛОФЕНОЛОСИЛИКАТОМ**

Шаповалов В.М. (ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси», г. Гомель, Беларусь), Злотников И.И. (УО «Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого», г. Гомель, Беларусь)

*Исследовано влияние высокодисперсного микроструктурированного металлофенолосиликатного наполнителя на эксплуатационные, в первую очередь, механические свойства полиамида 6. Исследована структура полученных композитов. Установлено, что введение металлофенолосиликата в полимерную матрицу позволяет не только повышать механическую прочность получаемых композиционных материалов, но и увеличивать их стойкость к термоокислительной деструкции и влагостойкость, что значительно расширяет сферу применения полимерных композитов.*

Ключевые слова: полиамиды, органоминеральные наполнители, полимерные композиционные материалы, термодеструкция.

**Введение**

Полиамиды относятся к полимерам, наиболее широко применяемым в машиностроении в качестве конструкционного материала, вытесняя цветные металлы, чугун и сталь, а так же в малонагруженных деталях, подверженных абразивному износу и действию агрессивных сред (подшипники скольжения, зубчатые колеса, втулки, шайбы, детали насосов и муфт сцепления). В паре с металлами они имеют низкий коэффициент трения и не схватываются с ними. В вязкотекучем состоянии полиамиды легко перерабатываются в изделия всеми известными способами: отливкой в формы, литьем под давлением, центробежным литьем и прессованием, экструзией. Часто полиамиды используют для изготовления покрытий на металлические поверхности, придающих им антифрикционные и защитные свойства, а также износостойкость [1, 2].

Недостатками полиамидов, как и многих других полимеров, являются низкая твердость и теплопроводность, высокий коэффициент теплового расширения и значительная усадка при формировании изделий, старение на свету, слабые диэлектрические свойства. Специфическим недостатком полиамидов является значительное водопоглощение, что приводит к набуханию изделий, отслаиванию покрытий от подложки и потере механической прочности. Это препятствует широкому применению полиамидов в механизмах, работающих в условиях повышенной влажности, в частности, в шахтных и горных машинах. Свойства полиамидов могут быть многократно улучшены использованием высокодисперсных минеральных наполнителей, что является традиционным эффективным способом направленного управления свойствами полимеров. [3]. Особый интерес представляют силикатные и силикатполимерные наполнители в высокодисперсном состоянии, так как наполнение полимеров такими порошками, даже при их низком содержании, позволяет получать композиционные материалы с уникаль-

ми свойствами, достичь которых при наполнении порошками грубого размола практически невозможно [4, 5].

В связи с этим, целью данных исследований явилось изучение влияния полученного по лабораторной технологии высокодисперсного органосиликатного (металлофенолосиликатного) наполнителя на механическую прочность, водопоглощение и термостойкость полиамида 6 (ПА6).

### Объекты и методы исследования

В качестве полиамида использовали ПА6 марки 210/310. При изготовлении металлофенолосиликатного наполнителя (МФСН) в качестве исходных компонентов использовали стандартное натриевое жидкое стекло (ЖС) марки А по ГОСТ 13078-81 и водорастворимую фенолоформальдегидную смолу (ФФС) марки СФЖ-3027Б с массовой долей нелетучих веществ 49 % и плотностью 1,16 г/см<sup>3</sup>, для стабилизации бинарных растворов ЖС и смолы применяли гидроксид натрия.

Непосредственное совмещение растворов ФФС и ЖС приводит с течением времени к взаимной коагуляции компонентов. При этом обнаружено, что чем выше силикатный модуль стекла и концентрации растворов, тем коагуляция происходит быстрее, а время стабильности системы сокращается. Основной причиной коагуляции ЖС является действие на него свободного фенола, присутствующего в смоле в количестве до 7 мас. %. При совмещении истинного раствора ФФС с коллоидным раствором ЖС образуется многокомпонентная высокомолекулярная система с признаками полиэлектролита. Элементами коагуляционных структур в полученной системе являются мицеллы кремниевой кислоты и макромолекулы ФФС. Образование ассоциатов и межассоциатные взаимодействия осуществляются за счет активных функциональных групп (фенольные и метилольные группы смолы и силанольные группы кремниевой кислоты), а также посредством образования водородных связей. Предотвратить это явление можно путем защиты гидроксильных групп ФФС до ее введения в раствор силиката. Наиболее простым путем блокирования ОН-групп ФФС и одновременно свободного фенола является обработка смолы щелочью. Благодаря взаимодействию щелочи с гидроксильными группами фенола, образуется фенолят натрия, не вызывающий коагуляции ЖС, а частичная замена водородного иона в молекулах смолы на ион Na<sup>+</sup> улучшает ее растворимость.

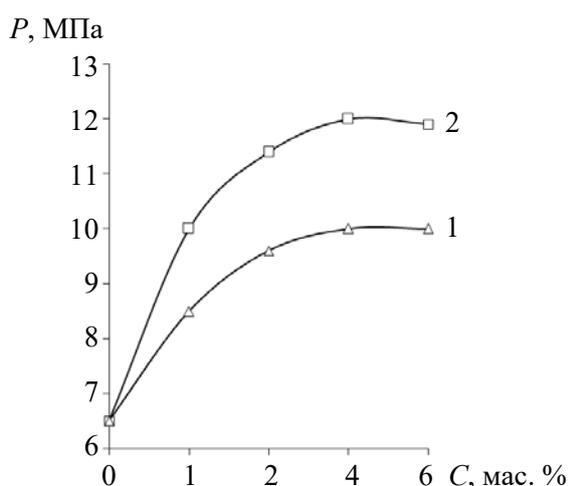
При синтезе МФСН для улучшения совместимости компонентов ЖС предварительно разбавляли водой в соотношении 1:1. Полученный бинарный органно-неорганический раствор коагулировали водным раствором хлорида железа (FeCl<sub>3</sub>). После завершения процесса золь-гель перехода, полученный продукт выдерживали для созревания, а образовавшийся осадок промывали, сушили путем нагрева токами СВЧ, диспергировали и отсеивали фракцию с размером частиц не более 40 мкм. Полученный порошок повторно измельчали в планетарной мельнице «Пульверизетте-5». Как показали микроскопические исследования, частицы готового МФСН имеют неправильную форму с большой контактной поверхностью; основной размер частиц лежит в пределах 120-180 нм. Физико-химический анализ полученного нерастворимого в воде продукта показал, что его можно рассматривать как органосиликатный аддукт, в котором присутствуют микрокластеры аморфного SiO<sub>2</sub> (около 48 мас. %), фенолоформальдегидного олигомера ROH, в том числе и в фенолятной форме RONA, (всего около 45 мас. %), в котором в результате катионного обмена часть ионов Na<sup>+</sup> замещается ионами Fe<sup>3+</sup>, что может приводить к образованию ионной связи между силикатной и органической фазой МФСН. Наличие химического взаимодействия между компонентами подтвержда-

ется данными ИК-спектроскопии (спектрофотометр с Фурье преобразованием фирмы Intertech Trading Corporation). Так, например, в ИК-спектре МФСН полностью отсутствует полоса поглощения с максимумом при  $1370 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная колебаниями фенольных гидроксильных групп, и полоса с максимумом около  $1000 \text{ см}^{-1}$ , связанная с колебаниями С-О связи метилольных групп. Также значительно уменьшается интенсивность полосы поглощения  $1240 \text{ см}^{-1}$  (колебания С-О связи фенольных групп). Кроме того широкая и интенсивная полоса в области  $980\text{-}1100 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре ЖС смещается в область  $1080\text{-}1180 \text{ см}^{-1}$ . Все эти изменения можно объяснить образованием новых химических связей Si-O-C и Si-C [6-8].

Полученные высокодисперсные порошки вводили в порошок ПА6, полученный криогенным измельчением стандартных гранул ПА6, и тщательно перемешивали. Для сравнения использовали образцы ПА6, наполненные стандартным диоксидом кремния – белой сажей марки БС-30. Образцы на основе ПА6 в виде ленты получали методом экструзии на одношнековом экструзиографе «Reochord 90» фирмы «НААКЕ» (Германия) при температуре по зонам: I –  $220 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , II –  $250 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , III –  $260 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , IV –  $270 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Определение разрушающего напряжения при растяжении проводили на комплексе «INSTRON» по стандартной методике. Термические явления в полимерах при нагревании исследовали методами дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализов на дериватографе Q-1500D. Величину энергии активации процесса термоокислительной деструкции полимеров определяли по тангенсу угла наклона линейных участков зависимости величины двойного логарифма потерь массы образца от обратной температуры при динамическом термогравиметрическом анализе в воздушной среде [9].

### Результаты экспериментов и их обсуждение

На рисунке 1 представлены результаты определения разрушающего напряжения при растяжении ПА6 в зависимости от процентного содержания наполнителей в полимере. Как следует из приведенных данных, максимум механической прочности полимерного композита достигается при содержании исследуемых наполнителей в пределах

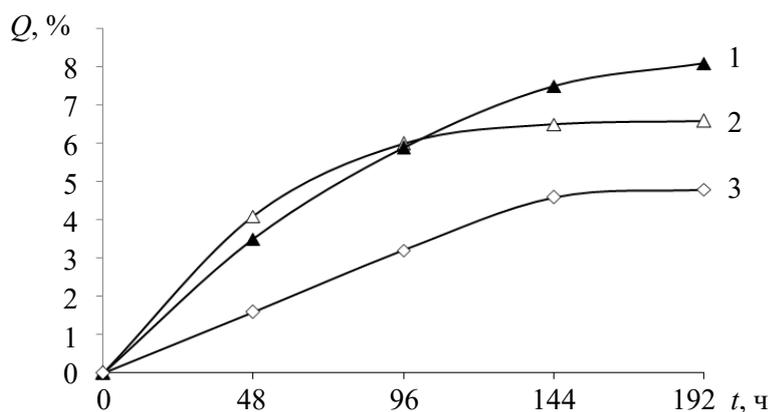


1 – диоксид кремния БС-30; 2 – МФСН  
Рисунок 1. – Зависимость разрушающего напряжения  $P$  при растяжении ПА6 от содержания  $C$  модификаторов

4-6 мас. %. Причем при модифицировании МФСН повышение прочности более выражено и носит экстремальный характер с максимумом при наполнении около 4 мас. %.

Для определения влияния модифицирования ПА6 МФСН на его водопоглощение была изучена кинетика набухания образцов композиционных материалов в воде. Величину равновесной степени набухания  $Q$  определяли на ленточных образцах толщиной около 1 мм гравиметрическим методом по формуле:  $Q = (m - m_0)/m_0 \times 100 \%$ , где  $m$  – масса набухшего образца,  $m_0$  – масса исходного образца.

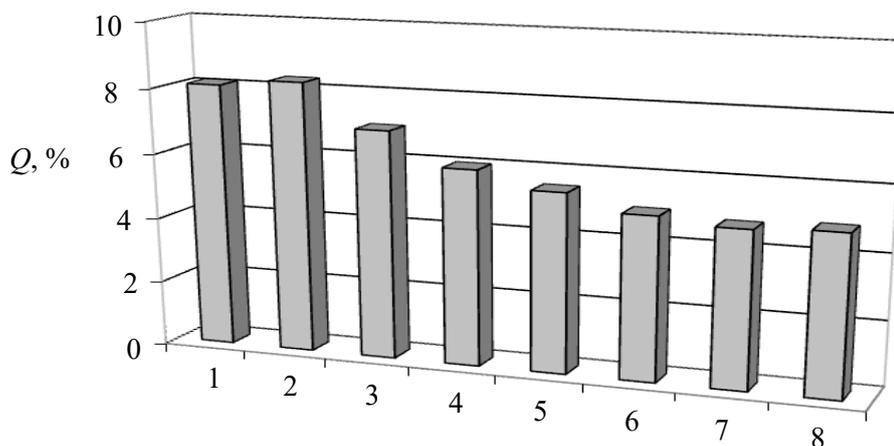
На рисунке 2 приведены результаты определения кинетики поглощения дистиллированной воды образцами при температуре  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .



1 – ПА6 исходный; 2 – ПА6 + 1 мас. % МФСН;  
3 – ПА6 + 5 мас. % МФСН

Рисунок 2. – Кинетика набухания ПА6  
в дистиллированной воде

чивается. Это можно объяснить тем, что при малом наполнении полиамидная матрица разрыхляется независимо от природы наполнителя [10], и появление новых химических связей между матрицей и наполнителем не устраняет отрицательного эффекта разрыхления. С ростом концентрации модификатора возрастает число химических связей между поверхностью модификатора и матрицей, что и снижает водопоглощение. При дальнейшем увеличении концентрации частицы модификатора начинают образовывать сплошные цепочечные структуры внутри полимерной матрицы, что приводит как к снижению прочности композита, так и к увеличению водопоглощения, так как модификатор является гидрофильным.



1 – ПА6 исходный; 2 – 0,5 мас. %; 3 – 1 мас. %; 4 – 2 мас. %; 5 – 3 мас. %;  
6 – 4 мас. %; 7 – 5 мас. %; 8 – 6 мас. %

Рисунок 3. – Зависимость набухания ПА6 в дистиллированной воде  
от процентного содержания МФСН

Возможность образования межмолекулярных связей между поверхностью наполнителя и полиамидной матрицей была подтверждена результатами ИК-спектроскопии. Обнаружено, что в ПА6 после модифицирования 5 мас. % МФСН, во-первых, изменяется соотношение интенсивностей полос поглощения с максимумами при  $1650\text{ см}^{-1}$  (амид I) и  $1550\text{ см}^{-1}$  (амид II), а во-вторых, уменьшается интенсивность

Как видно из рисунка 2, максимальная (равновесная) степень набухания достигается у всех образцов только к исходу 6 суток после погружения образцов в воду. Были проведены более подробные исследования зависимости равновесной степени набухания образцов от содержания МФСН (рисунок 3).

Как показывают результаты экспериментов, приведенные на рисунках 2 и 3, при малой степени наполнения (0,5 мас. %) водопоглощение ПА6 несколько увели-

полос при  $890\text{ см}^{-1}$  (концевые  $\text{NH}_2$ -группы) и  $3300\text{ см}^{-1}$  ( $\text{NH}$ -группа). Кроме того, в ИК-спектре композиции появляются широкие новые полосы поглощения в области  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть объяснены образованием водородных связей между гидроксильными группами МФСН и акцепторными группами макромолекул ПА6. При взаимодействии амидных групп ПА6 с  $\text{OH}$ -группами МФСН возможно образование химических связей типа  $\text{Si-O-C}$ , а при взаимодействии концевых групп макромолекул ПА6 образуются связи  $\text{Si-N-C}$  [6-8].

Было исследовано влияние МФСН на стойкость ПА6 к воздействию высоких температур, результаты представлены в таблице.

Таблица. – Влияние модифицирования на термические свойства ПА6

Характеристика	ПА6	ПА6 + 5 мас. % МФСН	ПА6 + 5 мас. % $\text{SiO}_2$
Температура начала плавления, $^{\circ}\text{C}$	218	228	225
Энтальпия плавления, кДж/кг	205	223	221
Температура начала потери массы, $^{\circ}\text{C}$	359	378	364
Энергии активации термоокислительной деструкции, кДж/моль	118	105	97

Повышение температуры плавления и энтальпии плавления ПА6 при введении обоих наполнителей объясняется увеличением степени кристалличности полимера, так как мелкодисперсные частицы наполнителя играют роль центров кристаллизации.

Повышение термостойкости (температуры начала интенсивной потери массы) ПА6, модифицированного МФСН, объясняется химическим взаимодействием частиц наполнителя с полимерной матрицей. Считая поперечными химическими связями полиамидная матрица обладает термостойкостью на  $19\text{ }^{\circ}\text{C}$  больше, чем чистый ПА6. В то же время чистый диоксид кремния практически не повышает термостойкость ПА6 из-за его крайне слабого хемосорбционного взаимодействия с полимером.

Как следует из таблицы энергия активации термоокислительной деструкции ПА6 уменьшается при введении обоих наполнителей, причем для чистого диоксида кремния это уменьшение выражено более заметно. Уменьшение энергии активации термоокислительной деструкции ПА6 можно объяснить следующим образом. Для протекания термоокисления необходима непрерывная диффузия кислорода в полимер. Введение в ПА6 высокодисперсных наполнителей, обладающих большой удельной поверхностью, приводит, как отмечалось выше, к некоторому разрыхлению полимера. Это облегчает диффузию кислорода в объем полимера и интенсифицирует его термоокисление, что особенно заметно для чистого диоксида кремния, который не образует химических связей с полимером. Поэтому модифицирование ПА6 МФСН заметно увеличивает его стойкость к кратковременному воздействию высоких температур, но при длительном воздействии температуры термодеструкционные процессы в наполненном полимере могут приводить к более глубоким и необратимым изменениям. Эти особенности необходимо учитывать при разработке новых композиционных материалов на основе ПА6, модифицированного МФСН.

### Заключение

Таким образом, коагуляция катионами железа бинарного раствора ФФС + ЖС приводит к образованию многокомпонентной органоминеральной системы – металлофенолосиликата железа, содержащего связи  $\text{Si-O-C}$ ,  $\text{Si-C}$  и  $\text{Si-O-Fe}$ . Полученный продукт обладает высокой реакционной способностью и может успешно использоваться в

качестве высокодисперсного модификатора полимерных материалов, в частности ПА6. Введение МФСН в полимерную матрицу позволяет увеличивать механическую прочность, термостойкость и значительно снижать водопоглощение. Это позволяет расширять эксплуатационные возможности ПА6 и применять его для разработки деталей механизмов, работающих в условиях повышенной влажности, в частности, в шахтных и горных машинах.

#### Список использованных источников

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / Под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2014. – 592 с.
2. Карсакова, Е.В. Свойства и области применения полиамидов различных типов / Е.В. Карсакова, Т.П. Кравченко // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22, № 5. – С. 10-13.
3. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
4. Гаришин, О.К. Исследование упругопластических свойств полимер-силикатных нанокомпозитов с учетом изменения их объема при деформировании / О.К. Гаришин, В.А. Герасин, М.А. Гусева // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2011. – Т. 53, № 12 – С. 2106-2118.
5. Шаповалов, В.М. Триботехнические и механические свойства полиамида 6, модифицированного наноструктурными металлоэпоксисиликатами / В.М. Шаповалов, И.И. Злотников, В.В. Тимошенко // Трение и износ. – 2009. – Т. 30, № 5. – С. 506-510.
6. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 54 с.
7. Купцов, А.Х. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров: справочник / А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. – М.: Физматлит, 2001. – 656 с.
8. Инфракрасные спектры щелочных силикатов / Под ред. А.Г. Власова и В.А. Флоринской. – Л.: Химия, 1970. – 344 с.
9. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов: СТБ 1333.0-2002. – Введ. 28.06.07. – Минск: Минстройархитектуры, 2002. – 11 с.
10. Физика композиционных материалов: в 2 т. / Н.Н. Трофимов [и др.]. – М.: Мир, 2005. – 456 с.

---

**Shapovalov V.M., Zlotnikov I.I.**

#### **Increase of operational properties of polyamide 6 modification metallophthalocyanines**

*The influence of highly dispersed microstructured metal-phenolic silicate filler on the operational, primarily mechanical properties of polyamide 6 is investigated. The structure of the obtained composites is studied. It is established that the introduction of metallophthalocyanine in the polymer matrix not only improves the mechanical strength of the obtained composite materials, but also increase their resistance to oxidative degradation and moisture resistance, which significantly expands the scope of polymer composites.*

*Keywords: polyamides, organomineral fillers, polymer composite materials, mechanical properties, heat resistance.*

Поступила в редакцию 01.03.2018 г.