

А. Ф. Мануленко, доцент; Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор;
А. В. Евсей, ассистент; Е. М. Курило, студентка

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ОБРАБОТКЕ ИСХОДНЫХ ГРАНУЛ КОЛЛОИДНЫМИ РАСТВОРАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Influence of silica colloidal solutions on physico-mechanical and technological properties of PA6 was investigated. The results show that the saturation of dried to the 0,15% residual humidity initial PA6 granules with the 1–5% silica colloidal solutions before processing into a product using the method of moulding under pressure leads to the substantial increase of service characteristics of the developed composites. It allows to expand the sphere of modified PA6's application as a constructional material.

Введение. В настоящее время при разработке полимерных материалов с новыми порой уникальными свойствами прослеживается тенденция постепенного ограничения использования метода синтеза и применения других способов создания таких материалов. Достаточно широкое распространение получил метод модификация полимеров с целью направленного изменения их свойств. При этом применяется не только химическое и структурное (физическое) модифицирование, но и получение полимер-полимерных и наполненных композиций, а также комплексное модифицирование [1].

Одним из перспективных направлений последних лет в технологии получения композиционных полимерных материалов с комплексом улучшенных или новых свойств является применения нанокompозитов [2]. Достижение заданных свойств композитов осуществляется введением в полимерную матрицу модификаторов, состоящих из неорганических наночастиц (оксиды, нитриды, карбиды, силикаты и т. д.). Однако при создании нанокompозитов возникает необходимость решения проблем, связанных с несовместимостью органических и неорганических компонентов, а также неравномерностью распределения наночастиц в полимерной матрице.

Основная часть. Целью настоящей работы является изучение возможности использования коллоидных растворов в качестве модификаторов гетероцепных полимеров и исследование свойств этих полимеров модифицированными коллоидными растворами диоксида кремния.

В данной работе проблему равномерного распределения наномодификатора в объеме полимерной матрицы предложено решить, используя метод диффузионного насыщения гранул гетероцепных полимеров, обладающих гигроскопичностью, коллоидными растворами диоксидов.

В качестве гетероцепного полимера для исследования использовали полиамид ПА6-210/310 (ТУ РБ 5000048054.019–2003), а в качестве модификаторов – промышленно выпускаемые коллоидные растворы диоксида кремния: «Этилсиликат-40» – массовая доля диоксида кремния 38–42% (ЭТС-40) и «Сиа-

лит-20» – массовая доля диоксида кремния 20–22% (СА-20).

Композиции готовили следующий образом: высушенные до содержания остаточной влаги 0,15% гранулы полимера выдерживали в течение 48 ч при температуре 20°C в водных растворах ЭТС-40 и СА-20 концентрации 1, 3, 5%, содержащих соответственно 0,4, 1,2, 2,0 и 0,2, 0,6, 1,0% SiO₂. После насыщения гранулы отделяли от раствора, выдерживали на воздухе в течение 24 ч, а затем подвергали сушке в сушильном шкафу с температурой (100 ± 5)°C до содержания остаточной влаги 0,15%.

Образцы для исследования изготавливали на шнековом термопластавтомате. Определение физико-механических показателей полученных композиций проводили по действующим стандартным методикам.

В процессе проведения исследований на стадии изготовления образцов отмечено, что температура переработки композиций, зафиксированная по приборам термопластавтомата, возросла с 220°C для исходного ПА6-210/310 до 280°C для ПА6-210/310 обработанного 5%-ными коллоидными растворами.

Изучение физико-механических свойств полученных композиций (рис. 1–4) показало, что разрушающее напряжение при растяжении (σ_p), ударная вязкость образцов с надрезом (α_n), изгибающее напряжение при статическом изгибе ($\sigma_{из}$), а также модуль упругости при растяжении (ϵ_p) имеют тенденцию к повышению с ростом концентрации SiO₂ в обрабатываемых составах.

Показатели твердости и плотности композиций практически не изменяются в зависимости от концентрации SiO₂, а относительное удлинение при растяжении имеет тенденцию к снижению (см. таблицу).

Такой характер изменения физико-механических характеристик исследованных композиций является неожиданным, поскольку для кристаллических полимеров изменение физико-механических свойств в основном обусловлено изменением степени кристалличности. Повышение степени кристалличности приводит к повышению прочности, твердости, стойкости к ударным нагрузкам [3].

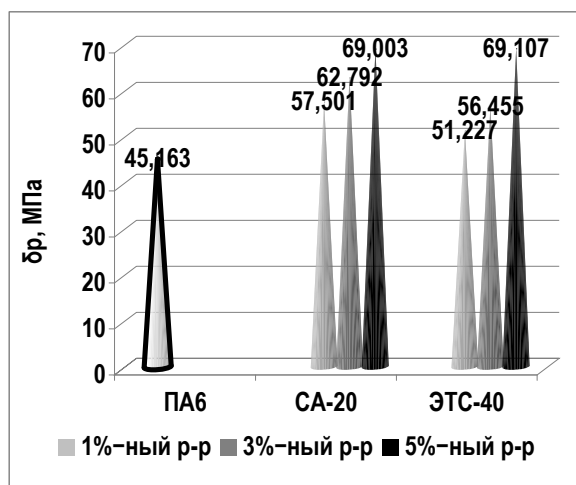


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от процентного содержания модифицирующей добавки

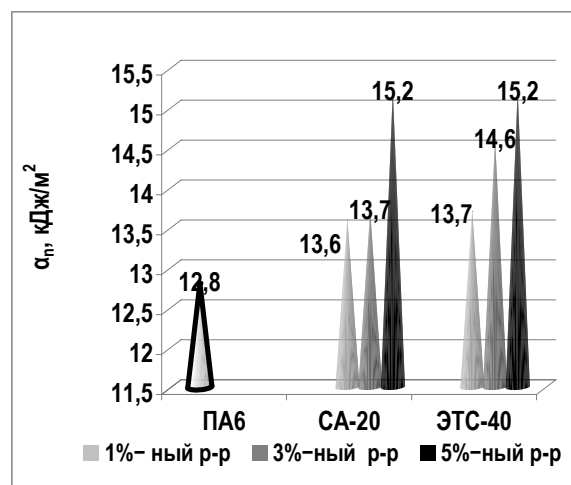


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости образцов с надрезом от процентного содержания модифицирующей добавки

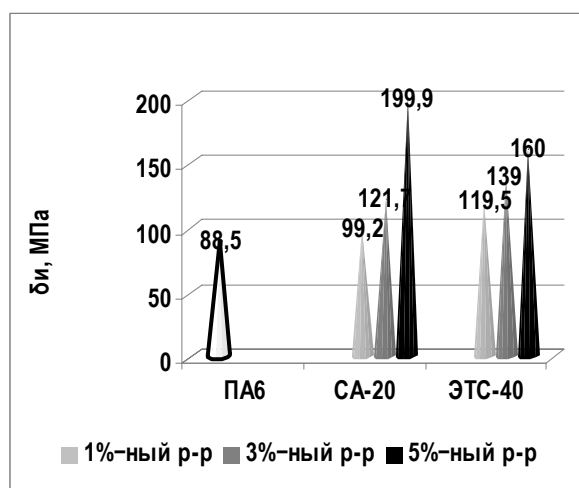


Рис. 3. Зависимость изгибающего напряжения при статическом изгибе от процентного содержания модифицирующей добавки

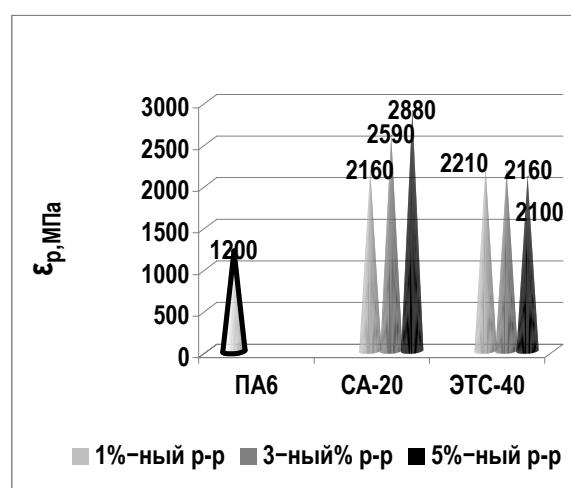


Рис. 4. Зависимость модуля упругости при растяжении от процентного содержания модифицирующей добавки

Однако проведенные рентгено-структурные исследования (рис. 5) показали неизменность степени кристалличности исходного ПА6 и композиций, обработанных коллоидными растворами SiO₂.

Наиболее чувствительным показателем изменения структуры материала при исследовании и контроле эксплуатационных свойств полимеров является измерение изгибающего напряжения при статическом изгибе и ударной вязкости образцов с надрезом [4].

Для ЭТС-40 переход в коллоидное состояние с последующим переводом в золь SiO₂ осуществляется гидролизом. Одновременно с реакцией гидролиза протекают реакции поликонденсации с последующим образованием полисилоксанов сшитой разветвленной или сетчатой структуры [6].

В результате химического взаимодействия функциональных амидных групп ПА6 и модификатора возможно образование редких пространственных сшивок макромолекул поли-

мерной матрицы, что приводит к повышению физико-механических свойства композиционного материала, и в частности σ_r , α_n , $\sigma_{и}$, ϵ_p , а также к некоторому снижению ϵ .

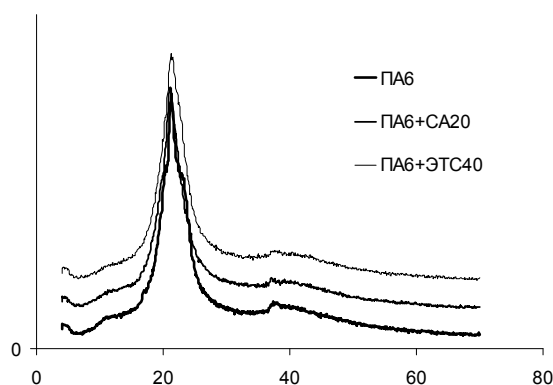


Рис. 5. Степени кристалличности исходного ПА6 и композиций, обработанных коллоидными растворами SiO₂

Таблица
**Физико-механические свойства ПА6,
 обработанного коллоидными растворами
 с различным содержанием SiO₂**

Состав	Твердость <i>H_Б</i> , МПа	Плотность ρ , г/см ³	Относительное удлинение ϵ , %
ПА6	20,0	1,145	150
ПА6 + СА 1%-ный р-р	19,8	1,244	52
ПА6 + СА 3%-ный р-р	20,1	1,114	10
ПА6 + СА 5%-ный р-р	21,8	1,125	15
ПА6 + ЭТС 1%-ный р-р	21,1	1,097	10
ПА6 + ЭТС 3%-ный р-р	26,8	1,116	63
ПА6 + ЭТС 5%-ный р-р	28,1	1,126	10

Заключение. Таким образом, показано, что введение в матрицу гетероцепных полимеров

коллоидного SiO₂ позволяет регулировать эксплуатационные характеристики материалов.

Литература

1. Получение, структура и свойства модифицированных аморфно-кристаллических термопластов / под ред. А. Г. Сироты. – Л.: ОНПО «Пластполимер», 1986. – 210 с.
2. Нанокпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения: монография / С. В. Авдейчик [и др.]; под ред. В. А. Струка. – Гродно: ГрГУ, 2006. – 403 с.
3. Технология полимерных материалов / А. Ф. Николаев [и др.]; под общ. ред. В. К. Крыжановского. – СПб.: Профессия. 2008. – 544 с.
4. Beizail, M. Verarbeiter und Stabilisierung Polyolifinen / M. Beizail, S. H. Zaidi // Kunststoffe. – 1974. – Vol. 22, h. 4. – S. 171–172.
5. Мартынов, Н. В. Аналитические особенности формирования структуры керамической оболочки в литье по выплавляемым моделям / Н. В. Мартынов, В. О. Елельянов, А. А. Бречко. – СПб.: Ин-т машиностроения, 2005. – 180 с.
6. Васильев, В. А. Физико-химические основы литейного производства / В. А. Васильев. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Е. Баумана, 1984. – 216 с.