

УДК 678.5-1

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОМПАУНДИРОВАНИЯ В РАСПЛАВЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ПА6/ОРГАНОГЛИНА НА ИХ СТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

С. П. БОГДАНОВИЧ⁺, Ю. С. КУЗНЕЦОВА, В. Н. УСОВА, С. С. ПЕСЕЦКИЙ

Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси, отдел технологии полимерных композитов, ул. Кирова 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

Цель работы — сравнение структуры и свойств нанокompозитов ПА6/органоглина, полученных методом реакционной экструзии в расплаве при использовании одно- и двухступенчатых процессов компаундирования.

Прямое интеркалирование или эксфолирование органоглины в расплавах термопластов является перспективным методом получения нанокompозитов для промышленных применений. В работе исследовано влияние состава и концентрации органоглин (марок Cloisite 30B, Монамет 101 и Монамет 104) на основе Na⁺-монтмориллонита, варьируемой в пределах от 0,5 до 6,0 мас.%, вводимых в расплав ПА6 при компаундировании в двухшнековом экструдере с однонаправленным вращением шнеков, диаметром 35 мм и L/D = 40. Все составы содержали 0,4 мас.% изоцианатного удлинителя цепи и 0,3 мас.% стабилизатора Irganox 1098. При компаундировании материалов использовали два метода смешивания: одностадийное (при прямом введении органоглины в ПА6) и двухстадийное (при введении органоглины из предварительно подготовленного на том же оборудовании концентрата ПА6/органоглина – 30,0 мас.%). Исследовали механические свойства нанокompозитов, реологические характеристики их расплавов, а также структуру по данным ДСК и РСА.

Установлено, что при двухстадийном методе компаундирования наблюдается улучшение интеркалирования глин в объеме ПА6 (органоглина Cloisite 30B может быть полностью эксфолирована). При этом происходит также заметное снижение текучести расплава, рост степени кристалличности ПА6 (по данным РСА) и некоторое повышение показателей механических характеристик при растяжении, в частности, прочности и модуля упругости. Наблюдаемые эффекты обусловлены улучшением степени диспергирования органоглин при использовании двухстадийной технологии компаундирования.

Ключевые слова: полиамид 6, органоглина, Cloisite 30B, Монамет 101, Монамет 104, компаундирование в расплаве, реакционная экструзия.

INFLUENCE OF TECHNOLOGY OF MELT COMPOUNDING OF PA6/ORGANOCLAY NANOCOMPOSITES ON THEIR STRUCTURE, MECHANICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES

S. P. BOGDANOVICH⁺, U. S. KUZNETSOVA, V. N. USOVA, S. S. PESETSKII

V. A. Belyi Metal Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Technology of polymer composite materials and parts, Kirov St. 32a, 246050 Gomel, Belarus

The purpose of the study is to compare the structure and properties of nanocomposites of PA6/organoclay type, obtained by the method of reactive extrusion in melt with one- and two-step compounding processes.

Direct intercalation or exfoliation of organoclays in thermoplastics melts is a promising approach for the preparation of nanocomposites for commercial applications. The effect of the composition and concen-

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: sergiy@bk.ru

tration (varying from 0.5 to 6.0 wt.%) of organoclays (Cloisite 30B, Monamet 101 and Monamet 104) based on Na^+ -montmorillonite, introduced into the melt of PA6 when compounded in a twin-screw extruder with co-rotation screws (35 mm in diameter and $L/D = 40$) was studied. Each composition contained 0.4 wt.% of the isocyanate chain extender and 0.3% by weight of the Irganox 1098 stabilizer. Two mixing methods were used for the compounding of materials: one-step (direct addition of organoclay in PA6) and two-stage (addition of organoclay from PA6/organoclay – 30.0 wt.% concentrate which was previously prepared with the same equipment). The mechanical properties of nanocomposites, the rheological characteristics of their melts, as well as the structure according to the data of DSC and X-ray analysis were investigated.

It is established that in the two-stage compounding method, an improvement in the intercalation of clays in the bulk of PA6 (Cloisite 30B organoclay can be completely exfoliated) is observed. In this case, a noticeable decrease in melt flow, an increase in the degree of crystallinity of PA6 (according to X-ray diffraction data), and a slight increase in the values of mechanical characteristics in tension, in particular, strength and modulus of elasticity are also observed. The observed effects are due to an improvement in the degree of dispersion of organoclays when using a two-step compounding technology.

Keywords: polyamide 6, organoclay, Cloisite 30B, Monamet 101, Monamet 104, melt compounding, reactive extrusion.

Введение

Полимерные материалы, содержащие в своем составе наночастицы слоистых силикатов, как правило, разделяют на три основных типа: обычные композиты (микрокомпозиты), в которых глина выполняет функции микронаполнителя; интеркалированные нанокомпозиты, где небольшое количество макромолекул или их фрагментов расположено в галереях между слоями наночастиц; полностью расслоенные нанокомпозиты, в которых наноапполнитель полностью эксфолирован в объеме полимерной матрицы [1]. Два последних типа материалов представляют наибольший интерес для практического применения, поскольку при этом возможно обеспечение значительного увеличения показателей механических свойств, деформационной теплостойкости и других характеристик даже при низких концентрациях глины [1, 2].

Наиболее часто используемой глиной является монтмориллонит (ММТ). При максимальной толщине глинистых нанопластин ≈ 1 нм ММТ имеет большую площадь поверхности, а его наиболее вероятный размер в плоскости составляет 100–200 нм [3]. Обычно ММТ существует в виде стопок монопластин с некоторым расстоянием между ними (галереей). Галереи, как правило, заняты катионами (чаще всего Na^+), которые уравнивают отрицательный заряд, обусловленный тем, что в монопластинах оксида алюминия несколько атомов Al заменены Mg. Различие в валентностях Al и Mg создает отрицательные заряды, распределенные в плоскости, которые уравниваются положительными противоионами (Na^+), расположенными в галереях. Ионы Na^+ в галерее могут быть обменены на органические катионы, например, катионы аммония, связанные с углеводородными радикалами в структуре аммонийных поверхностно-активных веществ (ПАВ), вследствие чего образуется так называемая органомодифицированная глина или органоглина [4, 5]. Внедрение специальных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в межслоевые пространства ММТ способствует увеличению объема галерей, облегчает проникновение в

них макромолекул, а также за счет варьирования химического строения обеспечивает улучшение свойства как с полярными, так и неполярными макромолекулами. В более ранней литературе было неоднократно показано, что степень расслаивания агрегатов нанопластин ММТ в полимере определяется, главным образом, природой используемого ПАВ, типом базового полимера и технологией компаундирования [5–7]. В настоящее время в технологии полимерных нанокомпозитов (н-ПКМ) метод компаундирования, основанный на реакционном смешении компонентов в полимерном расплаве, является основным и находит все более массовое применение [8].

Важнейшие выводы, следующие из результатов выполненных исследований: 1 – для интеркалирования и полного расслаивания органоглин требуется некоторое (иногда достаточно долгое) время пребывания наноапполнителя в расплаве; 2 – чрезмерно высокая интенсивность сдвиговых воздействий на расплав может обусловить не улучшение, а ухудшение эксфолирования; 3 – для компаундирования н-ПКМ предпочтительно применение двухшнековых экструдеров со специальной конструкцией смесительных элементов; 4 – эксфолирование органоглины возможно даже при низкой скорости сдвига, но при повышенной температуре расплава, снижающей его вязкость и способствующей улучшению диффузии макромолекул в галерею [8–11].

Следует отметить, что для эффективного прямого интеркалирования органоглин при использовании реакционной экструзии в расплаве часто требуется тщательный подбор специально подготовленных органоглин для конкретного полимера, используемого в качестве связующего, а также наличие экструдера, снабженного шнеками, конструкция которых обеспечивает создание требуемых напряжений сдвига в полимерном расплаве и высокую степень гомогенизации н-ПКМ. Поскольку выполнение этих требований не всегда возможно, то используются специальные приемы компаундирования, направленные, прежде всего, на повышение эффективности эксфолирования слоистых наночастиц. К их числу относится, в частности, технология двухстадийного (двухступенчатого) про-

цесса компаундирования, основанная на применении суперконцентратов (мастербатчей) наноглин. При ее реализации вначале (на первой стадии) осуществляется подготовка высококонцентрированного нанокompозита на основе матричного полимера и органоглины, который впоследствии разбавляется исходным полимером на второй стадии компаундирования. При двухстадийном процессе слоистая структура глины формируется, в основном, на первой стадии процесса, и последующее «разбавление» матричным полимером может лишь незначительно сказаться на этой структуре.

В работах [12, 13] показаны преимущества двухстадийной технологии получения н-ПКМ на основе ПП, модифицированного добавками того же полимера, функционализированного прививкой малеинового ангидрида, а также органоглинами типа Cloisite (30В и 15А). Независимо от технологических параметров компаундирования и типа органоглины н-ПКМ, полученные по двухступенчатой технологии, имели в своей структуре лучше эксфолированную глину, чем полученные прямым интеркалированием по одноступенчатой технологии.

Таким образом, вопрос, связанный с экспериментальным обоснованием выбора той или иной технологии компаундирования при получении разнообразных н-ПКМ требует более тщательного изучения.

Цель работы — сравнение структуры и свойств нанокompозитов типа ПА6/органоглина, полученных методом реакционной экструзии в расплаве при использовании одно- и двухступенчатых процессов компаундирования.

Экспериментальная часть

Материалы

Базовым материалом служил ПА6 марки 210/310, выпускаемый ОАО «Гродно Азот» по ТУ 500048054.009-2000 (температура плавления $T_{пл} = 220$ °С, $ПТР = 17,2$ г/10 мин при $T = 250$ °С, $P = 21,6$ Н и $D_k = 2,095$ мм). Характеристики использованных органоглин приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, все использованные органоглины в качестве ПАВ содержат четвертичные соли аммония и соляной кислоты. В состав ПАВ для С1 30В входят полярные гидроксиэтильные фрагменты, М 104 – бензильный радикал, а М 101 включает только неполярные алкильные радикалы.

В качестве стабилизатора деструкции макромолекул ПА6 при компаундировании материалов использовали азотсодержащий стерически затрудненный фенольный антиоксидант с торговым названием Ирганокс 1098 (Ir 1098, производства фирмы «BASF», ФРГ) – N, N'-гексан-1,6-диил-бис [3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионамид].

Для интенсификации адгезионного взаимодействия макромолекул ПА6 с поверхностью наноглин и удлинения макроцепей в объеме композитов на стадии реакционной экструзии (РЭ) вводили жидкофазный модификатор гетероцепных термопластов МГТ-Ж (ТУ ВУ 400084698.265-2014), содержащий в своем составе ди- и полиизоцианаты [14].

Получение композитов и экспериментальных образцов.

При использовании двухстадийной технологии вначале получали 30%-ные концентраты органоглин в ПА6, а затем их грануляты добавляли к ПА6 и полученную смесь компаундировали аналогичным образом, как и при одностадийной технологии.

ПА6 предварительно высушивали на воздухе до остаточной влажности $\leq 0,15\%$. Органоглину сушили в вакууме непосредственно перед компаундированием, при температуре 110 °С в течение 2 ч во избежание сорбции воды из воздуха при ее хранении [15]. Компаундирование ПКМ осуществляли методом реакционной экструзии (РЭ) в расплаве на экструзионно-грануляционной линии на базе двухшнекового экструдера TSSK-35/40 с однонаправленным вращением шнеков (производство КНР, диаметр шнеков 35 мм, $L/D = 40$, 10 секций материального цилиндра с независимым нагревом и охлаждением и точным поддержанием температуры в каждой из них). Подробное описание конфигурации шнеков и отдельных секций материального цилиндра экструдера приведено в работе [14]. Использовали две технологии компаундирования: одно- и двухступенчатую. При реализации одноступенчатой технологии (прямое смешение ПА6 и органоглины в расплаве) вначале готовили механическую смесь предварительно высушенного ПА6 с жидкофазным МГТ-Ж (концентрация МГТ-Ж — 0,4% от массы ПА6). Затем добавляли органоглину и 0,3% (здесь и далее концентрация указана в мас.%) стабилизатора Ir 1098 и вновь тщательно перемешивали компоненты в высокоскоростном двухлопастном смесителе. Сразу же после приготовления смесь компонентов подвергали РЭ на экструдере TSSK-35/40. Температура в основных смесительных секциях 4–8 материального цилиндра была постоянной и составляла 245 °С; частоту вращения шнеков принимали равной 350 об/мин. Длительность пребывания полимерного расплава в материальном цилиндре $\approx 0,5$ мин. В секции 6 образующиеся газообразные продукты удалялись из расплава естественным путем через отверстие, предназначенное для ввода стеклоровинга; в секции 9 производился принудительный отвод летучих веществ за счет вакуумирования. После прохождения материального цилиндра экструдера расплав выдавливался через фильеру в виде 4-х стренг, которые подвергали водяному охлаждению и гранулированию. Грануляты, полученные по одно- или двухстадийной технологиям высушивали в сушилке с продувом осушенным воздухом при температуре 100 °С до остаточной влажности $\sim 0,12\%$ 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, температура формы — 40 °С. Таким же образом получали образцы из концентратов органоглин для их последующего анализа. Составы исследуемых материалов приведены в табл. 2.

Таблица 1 — Наноглины и ПАВ, используемые для их органоимодифицирования
Table 1 — Nanoclays and surfactants used for their organomodifying

Характеристика органоглины	Условное обозначение органоглины		
	Cl 30B	M 101	M 104
Наименование/ поставщик	Cloisite 30B / Southern Clay Products (США)	Монамет 101/ ЗАО «Метаклэй» (Россия)	Монамет 104/ ЗАО «Метаклэй» (Россия)
Состав ПАВ	$(\text{HE})_2\text{M}_1\text{T}$, анион- Cl^- [ПАВ] $\approx 30\%$	$\text{M}_2(\text{HT})_2$, анион- Cl^- [ПАВ] $\approx 44\%$	$\text{M}_2(\text{HT})_1\text{B}_1$, анион: Cl^- ; [ПАВ] $\approx 40\%$
Химическое строение ПАВ	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{T}_1 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HT} - \text{N}^+ - \text{CH}_2 \\ \\ \text{HT} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{B} \\ \\ \text{HT} \end{array}$
Средний размер агрегатов нанопластин, мкм*	13	<125	<125
Межплоскостное расстояние d_{001} , Å*	18,5	36,0–42,0	32,0–36,0

*Значения взяты по данным фирм-поставщиков

Таблица 2 — Составы концентратов органоглин и н-ПКМ
Table 2 — Compositions of organoclays concentrates and n-PCM

Обозначение композита	Метод получения	Основные компоненты, %
А – концентраты органоглин		
1.1	I	ПА6/Cl 30B-30,0%/Iг 1098 – 1%
1.2	I	ПА6/M 101-30,0%/Iг 1098 – 1%
1.3	I	ПА6/M 104-30,0%/Iг 1098 – 1%
Б – н-ПКМ		
2.1.1	I	ПА6/Cl 30B – 0,5%
2.1.2	II	ПА6/Cl 30B-0,5% (1,67% концентрата Cl 30B по п. 1.1)
2.1.3	I	ПА6 / Cl 30B-3,0%
2.1.4	II	ПА6/Cl 30B-3,0% (10% концентрата Cl 30B по п. 1.1)
2.1.5	I	ПА6 / Cl 30B – 6,0%
2.1.6	II	ПА6/Cl 30B-6,0% (20% концентрата Cl 30B по п. 1.1)
2.2.1	I	ПА6/M 101 – 0,5%
2.2.2	II	ПА6/M 101-0,5% (1,67% концентрата Cl 30B по п. 1.2)
2.2.3	I	ПА6 / M 101 – 3,0%
2.2.4	II	ПА6/M 101-3,0% (10% концентрата Cl 30B по п. 1.2)
2.2.5	I	ПА6/M 101 – 6,0%
2.2.6	II	ПА6/M 101-6,0% (20% концентрата Cl 30B по п. 1.2)
2.3.1	I	ПА6/M 104 – 0,5%
2.3.2	II	ПА6/M 104-0,5% (1,67% концентрата Cl 30B по п. 1.3)
2.3.3	I	ПА6/M 104 – 3,0%
2.3.4	II	ПА6/M 104-3,0% (10% концентрата Cl 30B по п. 1.3)
2.3.5	I	ПА6/M 104 – 6,0%
2.3.6	II	ПА6/M 104-6,0% (20% концентрата Cl 30B по п. 1.3)

Примечания: в состав всех н-ПКМ входит 0,4% МГТ-Ж и 0,3% Iг 1098 от массы ПА6; I, II — соответственно одно- и двухступенчатая технология компаундирования

Методы испытаний

Показатели механических свойств определяли при испытаниях методами растяжения и ударного нагружения. Для испытаний методом растяжения использовали лопатки типа 1 с размером рабочей части 80x10x4 мм (ГОСТ 11262-80); бруски размером 80x10x4 мм применяли для определения ударной вязкости по Шарпи (ГОСТ 4647-80) и усадки (ГОСТ 18616-80) при литье под давлением. Испытания при растяжении и изгибе

проводили на машине Instron 5567 (Великобритания). Ударную вязкость определяли на образцах с острым надрезом на маятниковом копре РИТ 550J (фирма «Shenzhen Wance Testing Machine Co. Ltd.»), КНР) при температуре 23 °С.

Реологическое поведение расплавов анализируемых материалов оценивали по значениям ПТР (показатель текучести расплава), определяемым на приборе RAY-RAN TEST EQUIPMENT Ltd (Великобритания) в соответствии с ГОСТ 11645-80 при $T = 250$ °С,

$P = 21,6$ Н, диаметре капилляра 2,095 мм, длительно-сти выдержки расплава в цилиндре прибора 4 мин. В связи с низкой текучестью отдельных концентратов органоглин их ПТР определяли при $P = 50$ Н.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовали для анализа кристаллической структуры (переходов плавление–кристаллизация). В качестве пробы использовали центральные слои средней части брусков, применяемых для определения ударной вязкости. Исследования выполняли на микрокалориметре Diamond DSC (фирма «Perkin Elmer», США) при навеске ≈ 7 мг, скоростях нагрева и охлаждения в токе азота 15 °С/мин. Для устранения влияния тепловой предыстории на структуру материалов анализируемые пробы нагревали в алюминиевом контейнере прибора до 240 °С, выдерживали при этой температуре в течение 30 сек, охлаждали до 40 °С, а затем проводили повторный цикл нагрева и охлаждения. При определении температуры кристаллизации использовали значения данного показателя, полученное при повторном испытании образцов.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) органоглин и н-ПКМ композитов осуществляли на дифрактометре RDA-2000 (фирма «GNR Analytic Instruments», Италия) в интервале углов $2\theta = 2 - 30$ °

при использовании $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,154$ нм); шаг сканирования $0,002$ °, время на точку $0,5$ с; напряжение 40 кВ, ток 30 мА. В качестве образцов из н-ПКМ использовали диски $\varnothing 50$ мм и толщиной 2 мм. Спектры РСА снимали с поверхностных слоев дисков, непосредственно контактирующих с относительно холодной стенкой формы при их изготовлении литьем под давлением. Диски использовали также для определения усадки.

Расчет межплоскостного расстояния (d_{001}) проводили по уравнению Брэгга: $\lambda = 2d \cdot \sin\theta$, где λ — длина волны используемого рентгеновского излучения, θ — значение угла дифракции.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Анализ концентратов органоглин в ПА6

Вначале представлялось важным оценить структурные изменения в органоглинах на стадии получения концентратов из них. Данные о результатах РСА анализа исходных органоглин и их концентратов приведены на рис. 1 и в табл. 3.

Сравнение данных РСА органоглин в исходном состоянии и в концентратах свидетельствует о влиянии природы ПАВ, используемого для органоцифирования, на характер дифракционных кривых.

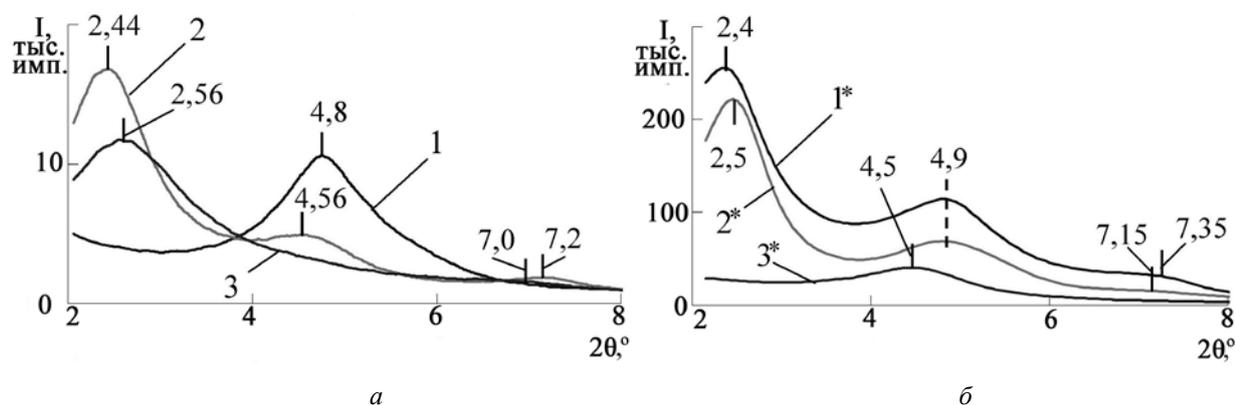


Рисунок 1 — Дифракционные кривые исходных (высушенных) органоглин (а) 1 – CI 30B, 2 – M 101, 3 – M 104 и их 30%-ных концентратов в ПА6 (б) 1* – CI 30B, 2* – M 101, 3* – M 104
Fig. 1 — X-ray curves of original (dried) organoclay (a) 1 – CI 30B, 2 – M 101, 3 – M 104 and their 30% concentrates in PA6 (б) 1* – CI 30B, 2* – M 101, 3* – M 104

Таблица 3 — Положение дифракционных максимумов и межплоскостные расстояния в исходных и находящихся в виде концентратов в ПА6 органоглинах
Table 3 — Position of diffraction maxima and interlayer spaces in the initial organoclays and in the form of concentrates of organoclays in PA6

Органоглина	$2\theta, d$, нм		
	CI 30B		
Исходная	–	4,80/1,83	–
В концентрате	2,40/3,68	4,90/1,80	7,35*/1,20
	M 101		
Исходная	2,44/3,62	4,56/1,94	7,20/1,23
В концентрате	2,50/3,53	4,90/1,80	7,15*/1,24
	M 104		
Исходная	2,56/3,45	–	7,00*/1,26
В концентрате	–	4,50/1,96	–

* Перегиб

В концентрате М 104 вместо мощного рефлекса на дифрактограмме исходной органоглины при $2\theta = 2,56^\circ$ и перегиба при $2\theta = 7,20^\circ$ наблюдается один слабый рефлекс при $2\theta = 4,5^\circ/d = 1,96$ нм, который к тому же совпадает с рефлексом ненаполненного ПА6 при $2\theta = 4,45^\circ$ (рис. 3, а). То есть, вполне вероятно, что происходит интеркалирование галерей фрагментами макромолекул ПА6 или даже частичное эксфолиирование органоглины, так как дифракционный максимум при $2\theta = 2,56^\circ$.

Что касается С1 30В, то, как видно из рис. 1, а и табл. 3 на дифрактограмме концентрата появляется максимум при $2\theta = 2,40^\circ$, сильно сдвинутый в область малых углов по сравнению с исходной органоглиной, для которой $2\theta = 4,80^\circ/d_{001} = 1,84$ нм. Данный факт является подтверждением частичного интеркалирования межслоевого пространства органоглины С1 30В макромолекулами ПА6 в концентрате ПА6/С1 30В-30%. Слабый максимум при $2\theta = 4,90^\circ$, указывает на то, что некоторая часть С1 30В практически не претерпевает изменения при экструзионном компаундировании.

Следует отметить, что согласно данным РСА, наименьшим изменениям подвергается глина М 101, не содержащая в структуре ПАВ полярных фрагментов. Так рефлексы, характерные для М 101 (при $2\theta = 2,44^\circ, 4,56^\circ$ и перегиб при $2\theta = 7,20^\circ$), практически не меняют своего положения.

В табл. 4 приведены показатели отдельных свойств концентратов органоглин и, для сравнения, те же характеристики для исходного ПА6. Из нее следует, что концентратам органоглин присущ относительно высокий уровень значений показателей прочностных свойств, в частности, модуля упругости, который имеет максимальную величину (7,4 ГПа) для состава 1.1, что в ≈ 3 раза превышает E_p исходного ПА6. Введение орга-

ноглин в количестве 30,0% в ПА6 резко снижает текучесть его расплава (для составов 1.1 и 1.3 значения ПТР при $P = 21,6$ Н вообще не удается определить вследствие отсутствия вытекания расплава из капилляра). Причиной этого, видимо, является чрезвычайно развитая поверхность наноглин в концентратах и их активное взаимодействие с макромолекулами ПА6. Последний факт, судя по уровню значений ПТР, особенно выражен для состава 1.1 с органоглиной С1 30В (табл. 4).

Структура н-ПКМ ПА6/органоглина

Особый интерес представляют исследования структурных особенностей н-ПКМ, таких как структурная организация органоглины в матрице ПА6 и ее влияние на кристалличность связующего. Принципиальным является выяснение вопроса о роли технологии компаундирования н-ПКМ на их структурные особенности, поскольку, как это следует из предыдущего раздела работы, на стадии приготовления концентратов в органоглине может иметь место перестройка структуры.

Как видно из рис. 2, 3. и табл. 5 структурная морфология н-ПКМ зависит от типа используемой органоглины, ее концентрации и технологии получения н-ПКМ.

Дифракционная кривая исходного ПА6 (рис. 3, а) характеризуется наличием одного выраженного широкого пика при $2\theta = 21,25^\circ$, который относится к гексагональной γ -структуре [16]. Наличие на нем слабо выраженных перегибов при $2\theta = 20,20^\circ$ и $20,80^\circ$ указывает на присутствие в структуре ПА6 моноклинной α -формы кристаллической модификации [16]. Малая интенсивность пика и его большая ширина указывают на наличие в поверхностных слоях образцов значительной части аморфной фазы.

Таблица 4 — Показатели свойств полиамидных материалов

Table 4 — Properties of polyamide materials

Обозначения материала согласно табл. 2	σ_p , МПа	ε_p , %	E_p , ГПа	a_{OH} , кДж/м ²	S_d , %	ПТР, г/10 мин
1. ПА6	46 (65*)	71,0	2,4	12,5	1,3	19,4
1.1 ПА6 / С1 30В-30%	41	0,5	7,4	2,3	0,5	2,1**
1.2 ПА6 / М 101-30%	45	1,0	4,2	5,2	0,8	3,4
1.3 ПА6 / М 104	31	0,7	3,7	2,3	0,9	3,6**

* Верхний предел текучести;

** ПТР определен при $T = 250$ °С и $P = 50$ Н

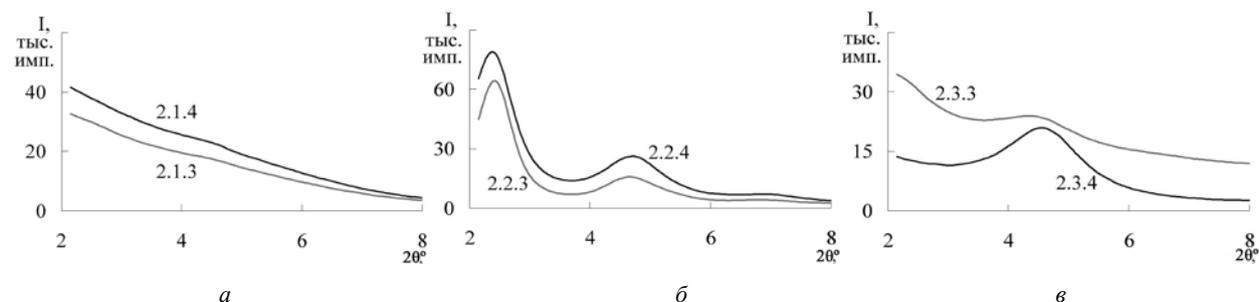


Рисунок 2 — Дифракционные кривые н-ПКМ с 3,0% органоглин С1 30В (а), М 101 (б), М 104 (в) в интервале углов дифракции $2\theta = 2,2 - 8,0^\circ$; обозначения кривых здесь и далее – составы в соответствии с табл. 2

Figure 2 — X-ray curves of n-PCM filled with 3.0% of С1 30В (а), М 101 (б) and М104 (в) organoclays in the range of diffraction angles $2\theta = 2,2 - 8^\circ$; the designation of the curves here and below are the compounds in accordance with table 2

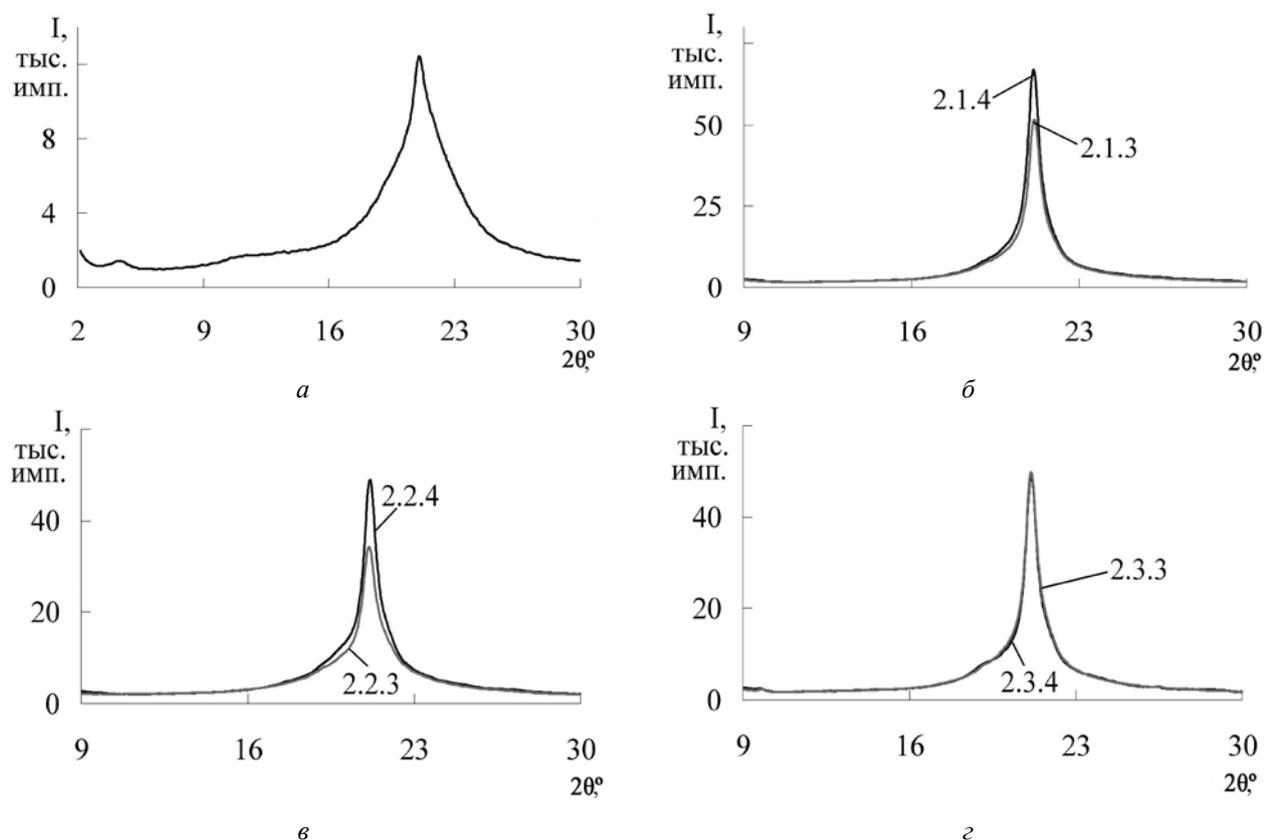


Рисунок 3 — Рентгеновские дифрактограммы исходного ПА6 (а) и н-ПКМ с добавками 3,0% органоглин CI 30B (б), M 101 (в), M 104 (г) в интервале углов дифракции $2\theta = 9,0 - 30,0^\circ$

Figure 3 — X-ray diffractograms of unfilled PA6 (a) and n-PCM filled with 3.0% of CI 30B (б), M 101 (в) and M 104 (г) organoclays in the range of diffraction angles $2\theta = 9,0 - 30,0^\circ$

Таблица 5 — Параметры, характеризующие структуру органоглин и фазы ПА6 в н-ПКМ
Table 5 — Parameters characterizing the structure of the organoclays and phases of PA6 in n-PCM

Обозначения материала согласно табл. 2	ПА6			Органоглина	
	$2\theta^\circ$	d_{110001} , нм	ΔI , отн.ед.	$2\theta^\circ$	d_{001} , нм
ПА6 / CI 30B					
2.1.1	21,15	0,42	1,25	4,45	1,98
2.1.2	21,10	0,42		4,45	1,98
2.1.3	21,15	0,41	1,3	—	—
2.1.4	21,10	0,42		—	—
2.1.5	21,20	0,42	1,19	—	—
2.1.6	21,20	0,42		—	—
ПА6 / M 101					
2.2.1	21,05	0,42	1,11	2,45; 4,70; 7,15	3,60; 1,88; 1,24
2.2.2	21,10	0,42		2,20; 4,50	4,01; 1,96
2.2.3	21,10	0,42	1,42	2,45; 4,75; 7,05	3,60; 1,86; 1,25
2.2.4	21,15	0,42		2,40; 4,80; 7,10	3,68; 1,84; 1,24
2.2.5	21,20	0,42	1,57	2,40; 4,75; 6,9	3,68; 1,86; 1,28
2.2.6	21,15	0,42		2,40; 4,60; 7,00	3,92; 1,92; 1,26
ПА6 / M 104					
2.3.1	21,10	0,42	1,10	2,25; 4,60; 7,00	3,92; 1,92; 1,26
2.3.2	21,10	0,42		2,15; 4,40	4,11; 2,01
2.3.3	21,10	0,42	0,98	4,40	2,01
2.3.4	21,15	0,42		4,55	1,94
2.3.5	21,15	0,42	0,84	4,50	1,96
2.3.6	21,15	0,42		4,60	1,92

* $\Delta I = I_{II} / I_I$

При введении в ПА6 органоглин резко возрастает интенсивность основного дифракционного пика при $2\theta \approx 21,15^\circ$ он существенно сужается, что указывает на образование более совершенных кристаллитов γ -формы, независимо от типа использованной органоглины и ее концентрации (рис. 3, табл. 5).

Важно отметить, что относительная величина дифракционного максимума $\Delta I = I_{II} / I_I$ зависит от типа использованной органоглины и ее концентрации. Для органоглин С1 30В и М 101 при использовании двухступенчатой технологии компаундирования значение интенсивности максимума пика существенно превышает таковое для указанных глин, вводимых в одну стадию, независимо от концентрации органоглины в н-ПКМ. Для композитов ПА6/М 104 значение $\Delta I \geq 1$ характерно только для [М 104] = 0,5% и 3,0%. При [М 104] = 6,0% наблюдается обратный результат (табл. 5), что может быть связано с избытком нуклеатора независимо от способа его введения в ПА6. Полученные данные свидетельствуют о том, что при использовании двухстадийной технологии компаундирования нуклеирование кристаллизации ПА6 протекает в целом более эффективно, чем при одностадийной. Причиной этому может быть, как уже указывалось, повышенная степень диспергирования органоглины в полимере при использовании двухстадийной технологии получения н-ПКМ. Следует отметить также, что при [С1 30В] $\geq 3,0\%$ происходит практически полное эксфолирование агрегатов нанопластин органогли-

ны: дифракционный пик при $2\theta = 4,45^\circ$ при этом не фиксируется. Структура М 101 в составе ПА6 изменяется незначительно по сравнению с исходными органоглинами, что косвенно свидетельствует об относительно слабом взаимодействии этой органоглины с матричным ПА6. Повышенная степень интеркалирования в ПА6 наблюдается для органоглины М 104.

Анализ материалов методом ДСК

По данным ДСК органоглины оказывают нуклеирующее влияние на кристаллизацию ПА6, причем это влияние, в отличие от данных РСА, не столь явно выражено в зависимости от типа нанонаполнителя, его концентрации и технологии компаундирования (табл. 6). Причиной этого может быть тот факт, что для ДСК-анализа пробы отбирали из центральных слоев брусков толщиной 4 мм, а в случае РСА анализу подвергали поверхность дисковых образцов, контактирующую при формовании с холодной стенкой формы. В последнем случае ПА6 неизбежно должен был иметь пониженную кристалличность. С целью исключения влияния тепловой предьстории на кристаллизацию ПА6, для анализа использовали данные, полученные при повторном нагреве-охлаждении образцов, см. табл. 6.

При расчете степени кристалличности ПА6 в н-ПКМ значения удельной теплоты плавления принимали равной 240 Дж/г, величина которой близка для моноклинной (α) и гексагональной (γ) модификаций элементарной ячейки ПА6, соответственно, 241 Дж/г и 239 Дж/г [16–18].

Таблица 6 — Значения параметров, характеризующих плавление и кристаллизацию ПА6 в н-ПКМ по данным ДСК
Table 6 — Values of parameters characterizing the melting and crystallization of PA6 in n-PCM according to DSC data

Обозначения материала согласно табл. 2	$T_{лн}, ^\circ\text{C}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$
ПА6	212,1; 221,6	186,2	
ПА6/С1 30В			
2.1.1	210,2; 215,5; 221,1	187,4	16,0
2.1.2	212,5; 215,5; 222,4	188,9	21,6
2.1.3	213,9; 221,8	191,6	16,0
2.1.4	213,2; 221,0	183,9	18,5
2.1.5	214,7; 222,4	191,9	14,8
2.1.6	214,7; 222,4	190,6	16,5
ПА6/М 101			
2.2.1	215,5; 222,3	185,7	17,7
2.2.2	210,1; 215,4; 221,6	187,4	17,1
2.2.3	211,5; 215,4; 221,3	190,2	17,8
2.2.4	211,2; 214,4; 221,4	186,6	18,5
2.2.5	210,4; 214,5; 221,2	189,8	17,1
2.2.6	210,9; 214,6; 221,5	189,6	16,0
ПА6/М 104			
2.3.1	212,2; 214,9; 221,9	190,6	16,8
2.3.2	208,4; 213,9; 220,4	186,6	18,0
2.3.3	212,9; 221,2	191,6	17,4
2.3.4	211,7; 214,0; 221,3	190,7	14,9
2.3.5	213,5; 221,5	192,6	16,3
2.3.6	213,9; 222,1	191,6	16,04

Видно, что добавки органоглин повышают на $\approx 1,5\text{--}5,4$ °С значения $T_{кр}$ ПА6, то есть для осуществления кристаллизации из расплава требуется меньшая степень его переохлаждения. При этом роль стадийности технологии получения н-ПКМ существенно не сказывается на величине $T_{кр}$. Причиной этому является, видимо, тот факт, что при принятых концентрациях (избытке) органоглин их эффективность, как нуклеаторов, мало зависит от технологии ввода. Однако, все же роль технологии компаундирования на кристаллизруемость ПА6 проявляется в некотором изменении степени кристалличности полимера, что особенно характерно для композита ПА6/С1 30В. Для него использование двухстадийной технологии обеспечивает повышение значений α на 2–4% (табл. 6). Данный эффект, видимо, обусловлен более интенсивным адгезионным взаимодействием С1 30В, содержащей полярный ПАВ, с матричным ПА6, а повышение значений α объясняется увеличением степени диспергирования наночастиц.

Что касается характера пиков плавления ПА6 в н-ПКМ, то практически все они мультиплетны, что может быть обусловлено различиями в условиях плавления кристаллических фаз в объеме ПА6, а также в межфазных слоях вблизи поверхности глинистых частиц, которые с разной степенью интенсивности взаимодействуют с матричным полимером.

Усадка, механические и реологические свойства материалов

Из данных по влиянию органоглин на механические характеристики н-ПКМ, усадку и реологическое поведение расплавов (табл. 7) следует, что определяющее влияние на большинство исследованных характеристик оказывает состав ПАВ, концентрация органоглины и технология получения материалов.

Добавки органоглин оказывают упрочняющее влияние на механические характеристики ПА6 при растяжении. Это проявляется, прежде всего, в повышении прочности при растяжении и модуля упругости. Особенно ярко данный эффект проявляется в композитах ПА6/С1 30В (прочность при растяжении при [С1 30В] = 6,0% увеличивается в $\approx 1,4$ раза, а $E_p \approx$ в 1,6 раз (табл. 7)). При этом составы, полученные по двухстадийной технологии, обладают несколько повышенным комплексом показателей механических свойств. Наименьший эффект упрочнения присущ композитам ПА6/М 101, что является очевидным следствием пониженной межфазной адгезии в системе связующее/поверхность наноглины из-за отсутствия в составе ПАВ, используемого при получении н-ПКМ ПА6/М 101 [8]. Следует отметить, однако, что для данных материалов характерен несколько повышенный уровень ударной вязкости по сравнению с н-ПКМ ПА6/С1 30В, что также может быть следствием повышения степени гетерогенности композита [19].

Таблица 7 — Влияние органоглин на показатели механических, реологических характеристик и усадку н-ПКМ
Table 7 — Effect of organoclays on mechanical and rheological characteristics and shrinkage of n-PCM

Обозначения материала согласно табл. 2	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E_p , ГПа	$a_{он}$, кДж/м ²	ППР, г/10 мин	S, %	
						S_{\perp}	S_{\parallel}
ПА6	65*	71	2,4	12,5	19,4	1,9	2,9
ПА6 / С1 30В							
2.1.1	74	19	2,8	10,9	8,4	1,9	2,5
2.1.2	75	18	2,6	10,2	7,3	1,9	2,5
2.1.3	7,5	35	3,2	8,8	7,0	1,9	2,5
2.1.4	88	16	3,3	9,6	5,7	1,6	2,5
2.1.5	88	9	3,7	8,6	4,0	1,5	1,9
2.1.6	89	9	3,8	9,2	3,3	1,4	2,1
ПА6 / М 101							
2.2.1	75	28	2,7	10,3	10,4	2,1	2,8
2.2.2	72	29	2,7	10,7	6,7	1,9	2,8
2.2.3	70	37	2,8	10,5	14,2	2,0	2,7
2.2.4	71	47	3,2	11,7	7,1	1,8	2,7
2.2.5	69	28	2,9	12,0	12,6	1,9	2,8
2.2.6	70	46	3,1	10,1	6,9	1,6	1,9
ПА6 / М 104							
2.3.1	72	58	2,6	10,1	9,4	1,9	2,5
2.3.2	71	64	2,6	11,4	7,6	1,9	2,8
2.3.3	74	56	2,9	10,0	8,8	1,9	2,4
2.3.4	75	47	3,0	10,0	7,6	1,7	2,6
2.3.5	75	26	3,1	10,1	7,4	1,8	2,7
2.3.6	76	20	3,6	10,5	6,5	1,7	2,3

* Верхний предел текучести

Технология компаундирования оказывает сильное влияние на реологическое поведение расплавов н-ПКМ (табл. 7). Все составы, полученные по двухстадийной технологии, обладают заметно более низкой текучестью расплава (пониженным $ПТР$). Наиболее вероятной причиной этого является повышение степени диспергирования органоглин в объеме ПА6. Кроме того, следует учесть, что в составы всех композитов был дополнительно введен удлинитель цепи МГТ-Ж, реагирующий с макромолекулами ПА6 в расплаве. При использовании двухстадийной технологии компаундирования эти взаимодействия протекают, видимо, более полно. Поскольку при этом возможно удлинение макроцепей и частичное межмолекулярное сшивание [15], то происходят соответствующие изменения и показателей реологических свойств композитов.

Добавки органоглин при исследованных концентрациях слабо сказываются на значениях технологической усадки (табл. 7). Лишь при концентрации органоглина 6,0% она заметно снижается по сравнению с исходным ПА6. Всем образцам присуща анизотропия усадки ($S_{//} > S_{\perp}$), что является следствием структурной анизотропии литьевых образцов.

Выводы

Технология компаундирования н-ПКМ ПА6/органоглина оказывает заметное влияние на структуру, комплекс реологических и механических характеристик материалов. Сравнивая с прямым введением наночастиц, двухстадийную технологию, основанную на предварительном получении концентратов органоглин в полиамидной матрице, выявлен ряд особенностей. В частности, установлено повышение степени кристалличности ПА6 как в поверхностных слоях, так и в объеме блочных образцов. Н-ПКМ, полученные по двухстадийной технологии, обладают пониженной текучестью расплава, что обусловлено повышением степени диспергирования органоглин в матрице ПА6 и более полным протеканием взаимодействий в системе связующее/органоглина. Применение двухстадийной технологии обеспечивает также некоторое повышение механических характеристик материалов и особенно модуля упругости. Степень проявления указанных эффектов зависит от природы и концентрации органоглина. Наиболее выражены они для н-ПКМ, в которых в качестве органоглина используется Cloisite 30B, в структуру ПАВ которой входят полярные гидроксильные фрагменты.

Благодарности

Авторы статьи выражают благодарность Кудрицкому В. Г. за проведение экспериментов по рентгеноструктурному анализу.

Обозначения

М — метил; МГТ-Ж — модификатор гетероцепных термопластов; ММТ — монтмориллонит; н-ПКМ — полимерный нанокompозит; ПАВ — поверхностно-активное вещество; $ПТР$, г/10 мин — показатель текучести расплава; РСА — рентгеноструктурный анализ; РЭ — реакционная экструзия; Тл — талил; $a_{он}$, кДж/м² — ударная вязкость по Шарпи на образцах с острым надрезом; В — бензил; D , мм — диаметр шнеков; D_k , мм — диаметр капилляра; d , нм — межплоскостное расстояние; E_p , ГПа — модуль упругости при растяжении; НЕ — гидроксизтил; НТ — гидрогенизированный таллил (65% C₁₈, 30% C₁₆, 5% C₁₄); I , импульс — интенсивность дифракции рентгеновского излучения; I_l и I_n , импульс — интенсивности дифракционных максимумов для н-ПКМ, полученных при одно- и двухстадийной технологиях соответственно; Ir 1098 — Irganox 1098; L , мм — длина шнеков; S , % — усадка при литье под давлением; S_d , % — усадка, определенная на дисковых образцах; S_{\perp} , % — усадка, определенная в перпендикулярном направлении течения расплава и продольной оси брусков; $S_{//}$, % — усадка, определенная в параллельном направлении течения расплава и продольной оси брусков; $T_{кр}$, °C — температура кристаллизации; $T_{пл}$, °C — температура плавления; α , % — степень кристалличности ПА 6; ΔI — относительная величина дифракционного максимума; ϵ_p , % — относительное удлинение при растяжении; θ , ° — значение угла дифракции; λ , нм — длина волны; σ_p , МПа — прочность при растяжении; 2θ , ° — угловое положение дифракционного максимума.

Литература

1. Pavlidou S., Papaspyrides C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites // *Progress in Polymer Science*, 2008, vol. 33, no. 12, pp. 1119–1198.
2. Kato M., Usuki A. Polyamide/clay nanocomposites // *Polymer nanocomposites* / edited Y.-W. Mai and Zh.-Zh. Yu. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2006, pp. 3–28.
3. Ploehn H. J., Liu Ch. Quantitative analysis of montmorillonite platelet size by atomic force microscopy // *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2006, vol. 45, no. 21, pp. 7025–7034.
4. Paul D. R., Zeng Q. H., Yu A. B., Lu G. Q. The interlayer swelling and molecular packing in organoclays // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, vol. 292, no. 2, pp. 462–468.
5. Heinz H., Vaia R. A., Krishnamoorti R., Farmer B. L. Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: effect of chain length, head group structure, and cation exchange capacity // *Chemistry of Materials*, 2007, vol. 19, no. 1, pp. 59–68.
6. Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // *Materials Science and Engineering*, 2000, vol. 28, no. 1–2, pp. 1–63.
7. Huang X., Lewis S., Brittain W. J., Vaia R. A. Synthesis of polycarbonate-layered silicate nanocomposites via cyclic oligomers // *Macromolecules*, 2000, vol. 33, no. 6, pp. 2000–2004.
8. Песецкий С. С., Богданович С. П., Мышкин Н. К. Нанокompозиты, получаемые диспергированием слоистых силикатов в расплавах полимеров (обзор) // *Полимерные материалы и технологии*. 2015. Т. 1. № 1. С. 7–37.
9. Dennis H. R., Hunter D. L., Chang D., Kim S., White J. L., Cho J. W., Paul D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites // *Poly-*

- mer, 2001, vol. 42, no. 23, pp. 9513–9522.
10. Cho J. W., Paul D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding // *Polymer*, 2001, vol. 42, no. 3, pp. 1083–1094.
 11. Dolgovskij M. K., Fasulo P. D., Lortie F., Macosko C. W., Ottaviani R. A., Rodgers W. R. Effect of mixer type on exfoliation of polypropylene nanocomposites // *Proceedings of ANTEC conference*. Nashville, 2003, pp. 2255–2259.
 12. Zhu L., Xanthos M. Effects of Process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites // *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, vol. 93, no. 4, pp. 1891–1899.
 13. Hong Ch. H., Lee Y. B., Bae J. W., Jho J. Y., Nam B. U. Hwang T. W. Preparation and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites for automotive parts application // *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, vol. 98, no. 1, pp. 427–433.
 14. Pesetskii S. S., Shevchenko V. V., Dubrovskiy V. V. Morphology and properties of poly(ethylene terephthalate) and thermoplastic polyester elastomer blends modified in the melt by a diisocyanate chain extender and filled with a short glass fiber // *Journal of Applied Polymer Science*. Online version 11 Oct 2017 (2018, vol. 135, no. 6) DOI: 10.1002/APP.45711.
 15. Содылева Т. М., Кузнецова Ю. С., Богданович С. П., Охлопкова А. А., Песецкий С. С. О влиянии избытка ПАВ в органоглине на структуру и свойства нанокompозитов на основе ПА6, полученных методом реакционной экструзии // *Полимерные материалы и технологии*. 2016. Т. 2, №1. С. 36–46.
 16. Pesetskii S. S., Jurkowski B., Olkhov Yu. A., Bogdanovich S. P., Koval V. N. Influence of a cooling rate on a structure of PA6 // *European Polymer Journal*, 2005, vol. 41, no. 6, pp. 1380–1390.
 17. Песецкий С. С., Богданович С. П., Коваль В. Н. Особенности структуры и устойчивость аморфной фазы в блоках из полиамида 6 // *Материалы, технологии, инструменты*. 2006. Т. 11, №1. С. 29–34.
 18. Fornes T. D., Paul D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites // *Polymer*, 2003, vol. 44, no. 14, pp. 3945–3961.
 19. Песецкий С. С., Богданович С. П., Дубровский В. В., Содылева Т. М., Адериха В. Н., Усова В. Н. Морфология и свойства гибридных композитов ПА6 с короткими углеродными волокнами и органоглиной // *Полимерные материалы и технологии*. 2016. Т. 2, № 3. С. 47–57.
 20. *Materials Science and Engineering*, 2000, vol. 28, no. 1–2, pp. 1–63.
 21. Huang X., Lewis S., Brittain W. J., Vaia R. A. Synthesis of polycarbonate-layered silicate nanocomposites via cyclic oligomers. *Macromolecules*. 2000, vol. 33, no. 6, pp. 2000–2004.
 22. Pesetskii S. S., Bogdanovich S. P., Myshkin N. K. Nanokompозиты, poluchayemye dispergированиyem sloistykh silikatov v rasplavakh polimerov (obzor) [Nanocomposites produced by dispersing layered silicates in polymer melts (review)]. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 7–37.
 23. Dennis H. R., Hunter D. L., Chang D., Kim S., White J. L., Cho J. W., Paul D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, 2001, vol. 42, no. 23, pp. 9513–9522.
 24. Cho J. W., Paul D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*, 2001, vol. 42, no. 3, pp. 1083–1094.
 25. Dolgovskij M. K., Fasulo P. D., Lortie F., Macosko C. W., Ottaviani R. A., Rodgers W. R. Effect of mixer type on exfoliation of polypropylene nanocomposites. *Proceedings of ANTEC conference*. Nashville, 2003, pp. 2255–2259.
 26. Zhu L., Xanthos M. Effects of Process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, vol. 93, no. 4, pp. 1891–1899.
 27. Hong Ch. H., Lee Y. B., Bae J. W., Jho J. Y., Nam B. U. Hwang T. W. Preparation and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites for automotive parts application. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, vol. 98, no. 1, pp. 427–433.
 28. Pesetskii S. S., Shevchenko V. V., Dubrovskiy V. V. Morphology and properties of poly(ethylene terephthalate) and thermoplastic polyester elastomer blends modified in the melt by a diisocyanate chain extender and filled with a short glass fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, vol. 135, no. 6. doi: 10.1002/APP.45711.
 29. Содылева Т. М., Кузнецова Ю. С., Богданович С. П., Охлопкова А. А., Песецкий С. С. О влиянии избытка ПАВ в органоглине на структуру и свойства нанокompозитов на основе ПА6, полученных методом реакционной экструзии [On the effect of surfactant surplus in organoclay on the structure and properties of nanocomposites based on PA6 produced by the method of reaction extrusion]. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2016, vol. 2, no. 1, pp. 36–46.
 30. Pesetskii S. S., Jurkowski B., Olkhov Yu. A., Bogdanovich S. P., Koval V. N. Influence of a cooling rate on a structure of PA6. *European Polymer Journal*, 2005, vol. 41, no. 6, pp. 1380–1390.
 31. Pesetskii S. S., Bogdanovich S. P., Koval' V. N. Osobennosti struktury i ustoychivost' amorfnoi fazy v blokakh iz poliamida 6 [Features of the structure and stability of the amorphous phase in blocks of polyamide 6]. *Materialy, tekhnologii, instrumenty* [Materials, Technologies, Instruments], 2006, vol. 11, no. 1, pp. 29–34.
 32. Fornes T. D., Paul D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, 2003, vol. 44, no. 14, pp. 3945–3961.
 33. Pesetskii S. S., Bogdanovich S. P., Dubrovskii V. V., Sodyleva T. M., Aderikha V. N., Usova V. N. Morfologiya i svoystva gibridnykh kompozitov PA6 s korotkimi uglerodnymi voloknami i organoglinoy [Morphology and properties of hybrid composites PA6 with short carbon fibers and organoclay]. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2016, vol. 2, no. 3, pp. 47–57.

References

1. Pavlidou S., Papaspyrides C.D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 2008, vol. 33, no. 12, pp. 1119–1198.
2. Kato M., Usuki A. Polyamide/clay nanocomposites. *Polymer nanocomposites*. edited Y.-W. Mai and Zh.-Zh. Yu. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2006, pp. 3–28.
3. Ploehn H. J., Liu Ch. Quantitative analysis of montmorillonite platelet size by atomic force microscopy. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2006, vol. 45, no. 21, pp. 7025–7034.
4. Paul D. R., Zeng Q. H., Yu A. B., Lu G. Q. The interlayer swelling and molecular packing in organoclays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, vol. 292, no. 2, pp. 462–468.
5. Heinz H., Vaia R. A., Krishnamoorti R., Farmer B. L. Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: effect of chain length, head group structure, and cation exchange capacity. *Chemistry of Materials*, 2007, vol. 19, no. 1, pp. 59–68.
6. Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 2000, vol. 28, no. 1–2, pp. 1–63.

Поступила в редакцию 11.06.2018

© С. П. Богданович, Ю. С. Кузнецова, В. Н. Усова, С. С. Песецкий, 2018