

ЦУРОВА Ашат Тагировна

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ
ОРГАНОМОДИФИКАТОРА МОНТМОРИЛЛОНИТА
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМИД-6/ СЛОИСТО-
СИЛИКАТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ**

02.00.06-высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нальчик- 2014

Работа выполнена на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кабардино- Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова».

Научный руководитель: **Хаширова Светлана Юрьевна** доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Васнев Валерий Александрович**, доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, заведующий лабораторией гетероцепных полимеров

Вологиров Арсиян Канеевич, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им.В.М. Кокова», доцент кафедры химии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля»

Защита диссертации состоится «24» декабря 2014 г. в 13 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.076.09 при Кабардино- Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, главный корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кабардино- Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (<http://diser.kbsu.ru>).

Автореферат разослан «__» _____ 2014г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук,
профессор



Борукаев Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Разработка и исследование свойств слоистосиликатных полимерных нанокомпозитов является перспективным направлением полимерной химии в связи с возможностью получения наноструктурированных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами.

В конце 80-х годов двадцатого века исследователи концерна «Toyota» получили первый нанокомпозит на основе полиамида-6 и органоимодифицированного монтмориллонита, который показал повышенные физико-механические и термические свойства, что определило перспективность таких систем и всплеск исследований в этой области. На сегодняшний день рынок слоистосиликатных полимерных нанокомпозитов является одним из наиболее динамично развивающихся с объемом около 950 миллионов долларов в 2014 году.

В настоящее время основной упор в области создания слоистосиликатных полимерных нанокомпозитов делается на достижение высокого уровня эксfolиации наноразмерных частиц в полимерной матрице, определяющего достижение высоких эксплуатационных свойств. Поэтому актуальной проблемой является подбор эффективных органоимодификаторов слоистого силиката, обеспечивающих высокую адгезию наполнителя с полимерной матрицей. В этом аспекте значительный интерес представляет исследование влияния органоглин различного состава на структуру и свойства формирующихся нанокомпозитов природа которого в полной мере еще не изучена. Выявление данных закономерностей позволит расширить возможности управления структурой и прогнозировать свойства композитных материалов на основе органоглин.

Для демонстрации влияния органоглин различного состава на структуру и свойства образующего нанокомпозита был выбран один из самых распространенных промышленных и востребованных полимеров – полиамид-6. Разработка новых слоистосиликатных нанокомпозитов с повышенными физико-механическими характеристиками и огнестойкостью на основе ПА-6 должна расширить области их применения в качестве конструкционных материалов.

В связи с этим, **целью данной работы** являлось исследование влияния вида и количества органического модификатора – монтмориллонита на физико-химические свойства нанокомпозитов на основе полиамида-6.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучение процессов органоимодификации монтмориллонита акрилатом гуанидина (АГ), метакрилатом гуанидина (МАГ), капролактамом (КАП), алкилдиметилбензиламмоний хлоридом (КАТ);
- исследование структуры и термических свойств полученных органоглин;
- получение слоистосиликатных нанокомпозитов на основе полиамида-6 в процессе синтеза и смешения в расплаве;
- установление взаимосвязи физико-химических свойств полученных полиамид/слоистосиликатных нанокомпозитов с составом органоимодифицированного монтмориллонита;
- разработка рецептур слоистосиликатных нанокомпозитов на основе поли-

амида-6 и полученных органоглин с повышенными физико-механическими свойствами и огнестойкостью.

Научная новизна работы.

Разработан и синтезирован ряд новых полимер/слоистосиликатных нанокompозитов на основе полиамида-6, с повышенными физико-механическими свойствами и огнестойкостью.

Впервые исследованы особенности органоимодификации монтмориллонита акрилатом гуанидина (АГ), метакрилатом гуанидина (МАГ), капролактамом (КАП), алкилдиметилбензиламмоний хлоридом (КАТ).

Выявлено количество гуанидинсодержащего органоимодификатора для достижения оптимального баланса гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности алюмосиликата.

Разработаны новые органоглины с высокой термической устойчивостью для эффективной модификации полиамида-6 и других термостойких полимерных матриц.

Выявлены и интерпретированы основные закономерности в изменении свойств полиамида-6 при введении органоглин различного состава.

Установлено, что величина адгезионного взаимодействия ПА-6 – наполнитель зависит не только от сродства органоимодификатора к полимеру, но и от его содержания в галереях слоистого силиката.

Получены новые суперконцентраты органоглины на основе ПА-6 и показана их эффективность для модификации технологических свойств полиэтилен-терефталата.

Найдено, что распределение слоистосиликатных наночастиц в процессе синтеза ПА-6 проходит эффективнее, что проявляется в значительном повышении вязкости и ударной прочности нанокompозитов.

Практическая значимость. Экспериментальные данные о взаимосвязи структуры и свойств полиамид/слоистосиликатных нанокompозитов от химического состава, строения и количества используемого органоимодификатора монтмориллонита могут быть использованы для выдачи рекомендаций по созданию технологических процессов получения нанокompозитных материалов на основе различных полимерных матриц и органоглины. Получены демонстрационные образцы новых перспективных органоглин и полиамид/слоистосиликатных нанокompозитов на их основе с повышенными физико-механическими свойствами и огнестойкостью.

На основе выполненных исследований расширен ассортимент используемых для получения слоистосиликатных нанокompозитов органоглин.

Полученные органоглины и суперконцентраты на основе ПА-6 использованы при выполнении комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства с участием российского высшего учебного заведения; договор ООО «Таннета» с Минобрнауки России от 12.02.2013 № 02.G25.31.0008 (Постановление Правительства РФ № 218).

Личный вклад автора. Автором лично проведены все экспериментальные работы и при его активном участии совместно с соавторами опубликован-

ных работ интерпретированы и обсуждены полученные результаты.

Автор выражает глубокую признательность д. х. н., профессору ИнГУ Султыговой З.Х., к.х.н., доценту ЧИГУ Сапаеву Х.Х. за участие в совместных исследованиях и в обсуждении полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях: Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2013», «Перспектива 2014» (Нальчик, 2013, 2014), IX и X Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2013, 2014), Международной научно-практической конференции «Химия: состояние, перспективы развития» (Грозный 2014), Региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодые исследователи в поиске» (Магас, 2014).

Публикации результатов. Основное содержание диссертации изложено в 9 работах, включая 3 статьи в рецензируемых журналах.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 119 страницах, включает 50 рисунков, 16 таблиц. Библиография включает 126 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, излагается научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1 представляет собой обзор литературы, в котором рассмотрены структура, свойства и особенности органоимодификации монтмориллонита, анализируются способы получения слоистосиликатных нанокомпозитов и результаты исследования их структуры и свойств; Особое внимание уделено исследованиям нанокомпозитов на основе полиамида-6 и органоимодифицированного монтмориллонита.

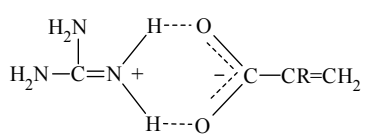
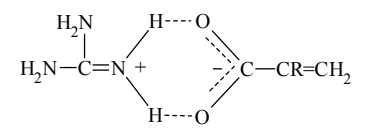
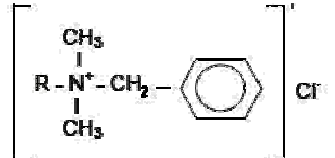
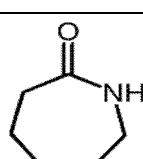
В главе 2 представлены объекты и методы исследования.

Полимерная матрица – полиамид-6 марки 210/310 производства ООО «Химволокно» (далее ПА-6). В качестве наполнителя использован монтмориллонит с катионнообменной емкостью 95мг-экв/100 г глины, полученный из бентонита месторождения «Герпегеж» (КБР) и органоглины на его основе. Модификаторы монтмориллонита приведены в табл. 1.

Приведены методики получения органоглины и нанокомпозитов. Перечислены и охарактеризованы методы, использованные в работе для изучения химического состава, структуры и свойств объектов исследования: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), кон-калориметрический анализ ISO 5660-1:2002; растровая электронная микроскопия (РЭМ), термогравиметрический анализ (ТГА); физико-механические испытания: модуль упругости (ГОСТ 9550-81), предел текучести при растяжении (ГОСТ 19109-84), ударная

вязкость по Изоду (ГОСТ 19109-84); модуль упругости, предельная прочность и относительное удлинение при разрыве (ГОСТ 14236-81); горючесть по ГОСТ 21207-81; твердость по Шору (ГОСТ 24621-91); горючесть методом кислородного индекса по ГОСТ 12.1.044-89.

Таблица 1- Структура и свойства органоимодификаторов монтмориллонита

Органоимодификатор	ММ	$T_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}$	Структура
Акрилат гуанидина (АГ)	131	175-176	 где R = H
Метакрилат гуанидина (МАГ)	145	161-163	 где R = CH₃
Катапав (КАТ)	157,5	150	 R = C₁₂-C₁₄
Капролактаи (КАП)	113	68-69	

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Разработка и исследование органоглин различного состава

На первом этапе работы получены различные органоглины и изучены особенности их структуры и термических свойств.

Особенности взаимодействия органоимодификаторов с базальными поверхностями монтмориллонита изучали методом ИК-спектроскопии. На рис. 1-3 представлены ИК спектры исходного монтмориллонита и его модифицированных форм.

Представленные спектры демонстрируют, что спектральным тестом взаимодействия выбранных органоимодификаторов с монтмориллонитом является увеличение полосы в области 1660 см⁻¹, что свидетельствует об образовании водородной связи между атомами азота органоимодификаторов и протоном воды в межслоевом пространстве монтмориллонита с одновалентными катионами в обменном комплексе.

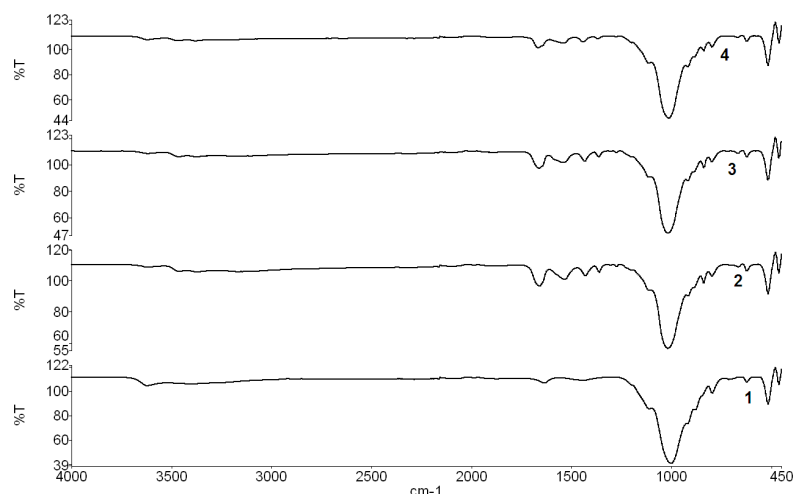


Рисунок 1 - ИК-спектры: ММТ (1) и органоглин с содержанием АГ 30 % (2), 20 % (3), 10 % (4)

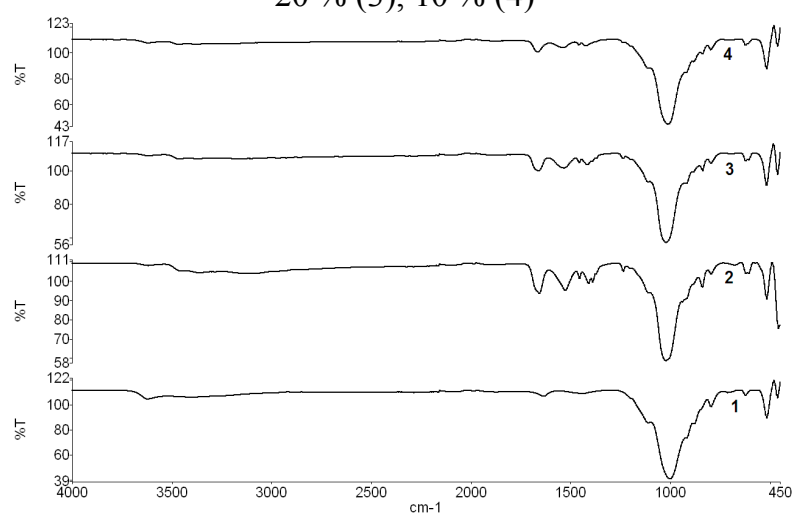


Рисунок 2- ИК-спектры: ММТ (1) и органоглин с содержанием МАГ 30 % (2), 20 % (3), 10 % (4)

В случае использования в качестве органоимодификаторов акрилата и метакрилата гуанидина относительная интенсивность полосы в области 1660 см^{-1} в случае МАГ и 1667 см^{-1} в спектре АГ более выражена по сравнению с другими модификаторами и пропорциональна содержанию органоимодификатора в монтмориаллоните. Эти данные позволяют утверждать, что АГ и МАГ являются более активными органоимодификаторами ММТ по сравнению с капролактамом и катапавом.

Существенным элементом, подтверждающим активное взаимодействие акрилата и метакрилата гуанидина с базальными поверхностями монтмориаллонита является появление в спектрах максимумов 1556 см^{-1} для АГ и 1543 см^{-1} для МАГ, соответствующих ионизованному координационно-связанному карбоксилу. Отметим, что указанные максимумы проявляются в спектре АГ и МАГ при 1500 см^{-1} , т.е. степень делокализации в узле $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ при взаимодействии с монтмориаллонитом снижается. Эти данные позволяют утверждать, что АГ и МАГ также координационно связаны с обменными катионами минерала.

ИК- спектры монтмориаллонита, модифицированного капролактамом

(КАП) и катаповом (КАТ), приведенные на рис. 3 показывают, что наилучшее взаимодействие с минералом достигается в случае использования смеси органо-модификаторов КАП с КАТ.

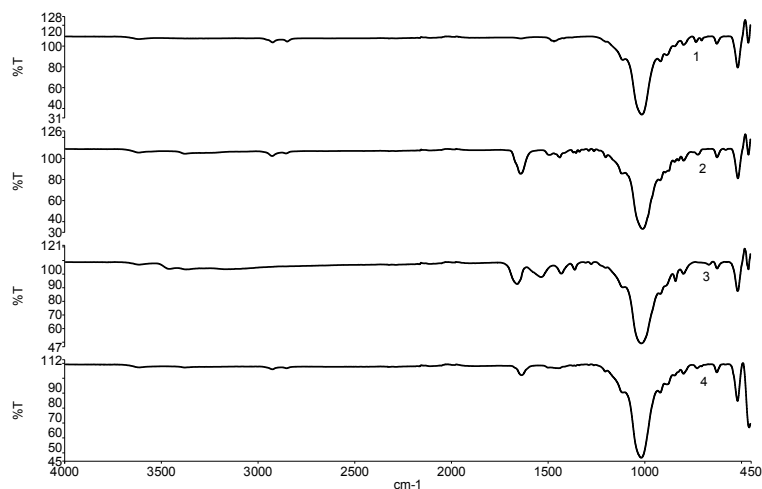


Рисунок 3- ИК-спектры монтмориллонита, модифицированного 30%КАТ (1), 30% КАП (2), 20% КАП+10% КАТ (3), 10%КАТ+20% КАП (4)

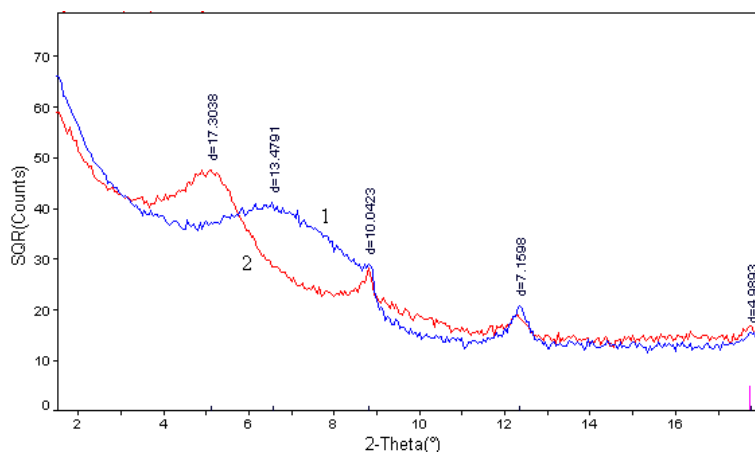


Рисунок 4- Дифрактограмма ММТ исходного (1) и модифицированного 10% АГ (2)

Структуру органоглин исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Полученные дифрактограммы типичны для органо-модифицированного монтмориллонита. Для всех составов наблюдается смещение пика $2\theta=7,5^\circ$, отвечающего за расстояние между базальными поверхностями глины в малоугловую область и свидетельствует о внедрении органического соединения в галереи слоистого силиката.

Значения межплоскостных расстояний в полученных органоглинах, рассчитанные по положениям базальных рефлексов, приведены в табл. 2.

Таблица 2 - Межпакетное расстояние в полученных органоглинах

Состав органоглины	Межплоскостное расстояние d_{001} , нм
ММТ+КАТ	1,9
ММТ+КАП	1,32
ММТ+КАТ+КАП	2,5
ММТ+АГ	1,76
ММТ+МАГ	1,8

2. Изучение термических характеристик новых органоглин

Одним из основных требований при выборе органоимодификатора для монтмориллонита является его термическая стабильность. Так деструкция большинства четвертичных солей аммония, внедренных в слоистый силикат происходит при температурах 200 °С или ниже, что затрудняет использование таких органоглин в процессе переработки полимерных матриц, поэтому задачей настоящей части работы явилось детальное изучение термических свойств полученных органоглин.

Важнейшим фактором получения слоистосиликатных нанокомполитов является наличие или отсутствие воды на внешних или внутренних базальных поверхностях ММТ или органоглины. Для выяснения влияния природы органоимодификаторов на количество вытесняемой ими воды, были получены и изучены органоглины на основе ММТ с различной степенью наполнения (от 10 до 40 %) акрилатом и метакрилатом гуанидина (рис. 5).

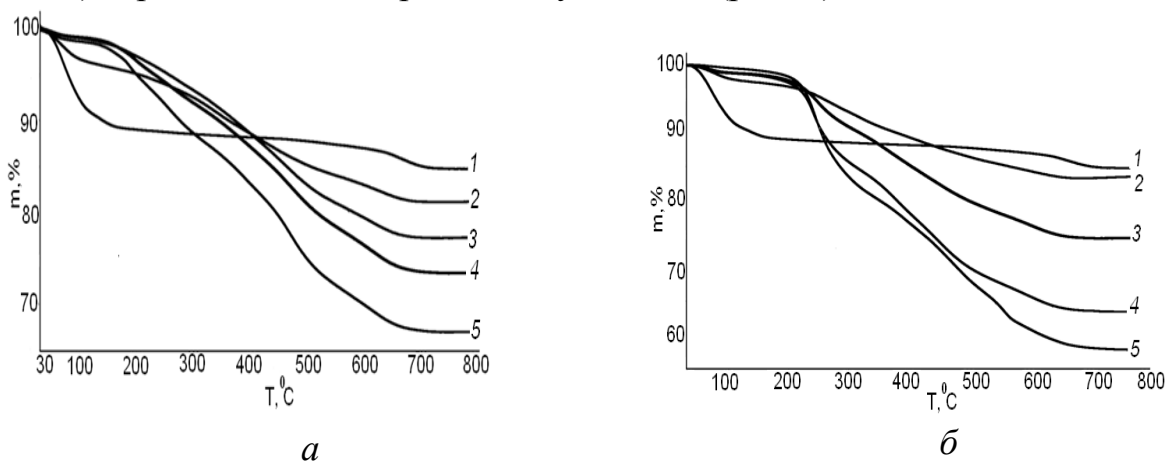


Рисунок 5 - Зависимость изменения массы от температуры:

а: ММТ (1); ММТ+10% АГ (2); б: ММТ (1); ММТ+10% МАГ (2); ММТ+20% АГ (3); 4 ММТ+30% АГ (4); ММТ+20% МАГ (3); 4 ММТ+30% МАГ (4); ММТ+40% АГ (5) ММТ+40% МАГ (5)

Из данных по потере массы (рис. 5) видно, что при наличии в ММТ 10 масс. % различных по природе органоимодификаторов количество адсорбированной воды, которая уходит при 100 °С, уменьшается в следующей последовательности: ММТ > АГ > МАГ. Из этого следует, что органоимодификаторы вытесняют из ММТ различающийся по величине массовый процент воды в зависимости от содержания модификатора, что является определяющим при получении наноразмерных частиц, в которых вода должна отсутствовать.

Из сравнения данных по потере массы органоглин определено остаточное содержание адсорбированной воды в межслоевых галереях ММТ и установлено количество АГ и МАГ, вошедшее в ММТ: чем больше масс. % АГ или МАГ, тем больше наполнение ими межслоевых галерей ММТ, при этом добавление даже 10 масс. % АГ или МАГ достаточно для гидрофобизации ММТ. При этом наибольшее количество воды из ММТ вытесняет МАГ, что связано с особенностями водородного связывания АГ и МАГ. В случае АГ это рыхлая клубкообразная структура с включением молекул воды, а в случае МАГ за счет более

сильного водородного связывания и гидрофобного взаимодействия эта структура более поджата.

Анализ результатов ДТГ для ММТ и его модифицированных форм (табл. 3) показал, что температурное положение минимума при 77 °С для немодифицированного минерала смещается в более низкотемпературную область в зависимости от концентрации модификатора, что свидетельствует об изменении структуры связей воды с ММТ вследствие внедрения органомодификатора в межплоскостное пространство слоистого силиката с вытеснением межслоевой воды. Данную закономерность подтверждает также заметное уменьшение минимума для ММТ в области удаления кристаллизационной воды (565 – 735 °С) и его смещение в низкотемпературную область после модификации акрилатом и метакрилатом гуанидина. При этом область потери кристаллизационной воды более выражена для МАГ, что также связано с особенностями водородного связывания АГ и МАГ с молекулами межслоевой воды.

С помощью результатов ДТГ-анализа были определены и сопоставлены характеристики процессов деиммобилизации воды, термических превращений органоглин различного состава, а также важные технологические параметры: температурные пределы и температуры максимальной скорости потери массы $T_{\max}$ (табл. 3).

Таблица 3- Термические характеристики ММТ и органоглин ММТ/АГ, ММТ/МАГ

Образец	Температурная область, °С				
	I	II	III	IV	V
ММТ	100-170	-	-	-	565-735
$T_{\max}$, °С	77	-	-	-	660
ММТ+10% МАГ	30-140	140-294	294-380	380-540	540-720
$T_{\max}$, °С	74	265	323	420	600
ММТ+20% МАГ	30-120	120-313	313-413	413-555	555-720
$T_{\max}$, °С	60	250	370	450	605
ММТ+30% МАГ	30-108	145-321	321-415	415-558	558-632
$T_{\max}$, °С	62	241	380	447	594
ММТ+40% МАГ	30-120	168-340	355-415	415-525	525-592
$T_{\max}$, °С	65	246	395	471	555
ММТ+10% АГ	30-122	180-245	245-400	400-557	557-730
$T_{\max}$, °С	70	225	346	434	637
ММТ+20% АГ	30-100	130-227	227-290	290-555	555-730
$T_{\max}$, °С	50	210	270	461	618
ММТ+30% АГ	30-100	110-235	235-306	306-574	574-730
$T_{\max}$, °С	54	195	262	470	615
ММТ+40% АГ	30-100	128-212	212-322	322-567	567-635
$T_{\max}$, °С	50	187	258	466	611

Анализ приведенных в табл. 3 результатов позволяет сделать следующие выводы:

- 1) в области I протекают эндотермические процессы деиммобилизации гигроскопической и адсорбционной воды;
- 2) в области II имеет место эндотермический процесс разложения органо-модификатора;
- 3) в области III, вероятнее всего, протекают процессы перехода цвиттер-ионной связи в амидную $-C(O)-NH-$, сопровождающиеся межмолекулярной дегидратацией с образованием промежуточных веществ, причем, в случае с МАГ, при увеличении содержания в ММТ органо-модификатора происходит смещение этой зоны в область более высоких температур;
- 4) в области IV для органоглин наблюдается еще один минимум, связанный с дальнейшей термической деструкцией органоглины и продуктов ее пиролиза.
- 5) в области V происходит удаление кристаллизационной и гидроксильной воды из структуры монтмориллонита.

Данные термогравиметрического анализа показывают, что полученная органоглина обладает достаточно высокой термостабильностью для использования в качестве наполнителя термопластов. При этом наибольшей термостабильностью обладает монтмориллонит, модифицированный МАГ. Меньшую термостабильность органоглины с АГ можно объяснить содержанием в структуре модификатора молекул воды, которые могут выступать при нагревании дестабилизирующим фактором.

Как показали рентгенодифракционные исследования при модификации ММТ капролактамом (КАП) толщина каждого алюмосиликатного слоя ММТ в процессе органо-модификации практически не изменяется (от 1,2 нм у исходного ММТ до 1,32 при модификации КАП). Это означает, что процесс проникновения КАП в межплоскостные пространства ММТ осуществляется благодаря образованию мостиковых связей между гидроксильными группами поверхности алюмосиликата и аминогруппами капролактама.

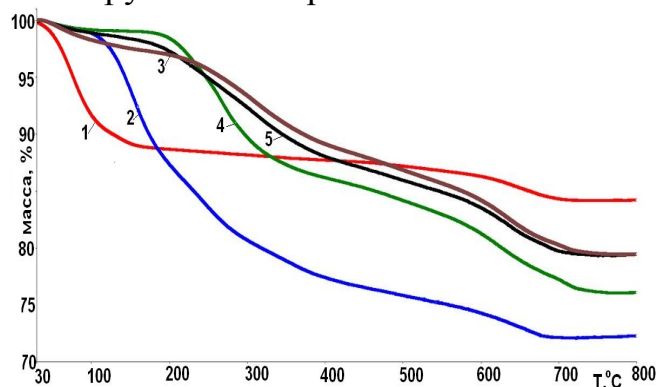


Рисунок 6- Термогравиметрические кривые ММТ (1); ММТ + капролактамы (2); ММТ + смесь капролактама и катапава (3, 5); ММТ + катапав (4)

В случае же использования совместно с капролактамом катионноактивного катапава (КАТ) на первой стадии происходит реакция между четвертичными аммониевыми катионами КАТ и межслоевыми ионами натрия и расстояние

между силикатными пластинами ММТ увеличивается с 1,2 нм в исходном ММТ до 1,9 нм, способствуя более легкому проникновению в ММТ капролактама и дальнейшему увеличению расстояния между силикатными пластинами ММТ до 2,5 нм.

Таким образом, изучение термических свойства монтмориллонита, модифицированного АГ, МАГ, КАП, КАТ, КАП+КАТ, показало, что ряд полученных органоглин обладают достаточной термической устойчивостью для получения полимерных нанокомпозитов.

3. Получение и физико-механические свойства полиамид-6/слоистосиликатных нанокомпозитов

Полиамид-6/слоистосиликатные нанокомпозиты готовили в процессе синтеза полимера и смешением в расплаве полиамида 6 марки ПА 6-210/310 (Щекинское ОАО «Химволокно») и монтмориллонита, модифицированного АГ, МАГ, КАП, КАТ, КАП+КАТ в количестве 10, 20, 30 % от массы ММТ на двухшнековом экструдере при температуре 220 °С. Содержание органоглины в нанокомпозитах составляло 3 % от массы ПА-6. Образцы для испытаний готовили методом литья под давлением при температуре 260 °С.

Нанокомпозиты, полученные в процессе смешения в расплаве

Изучение физико-механических характеристик нанокомпозитных материалов, модифицированного различными количествами АГ и МАГ, показало, что имеется определенная корреляция между природой и количеством модификатора монтмориллонита и свойствами целевого нанокомпозита.

Показано, что модуль упругости нанокомпозитов превосходит модуль ненаполненного матричного полиамида, причем этот показатель выше в случае использования в качестве органомодификатора ММТ акрилата гуанидина в количестве 10 % (рис. 7). Увеличение содержания органомодификатора в ММТ приводит к снижению модуля упругости нанокомпозитов. Возрастание модуля упругости ПА-6 при модификации его органоглиной связано с сопротивлением деформированию самого наносиликата. Видимо, увеличение содержания органомодификатора в ММТ снижает это сопротивление.

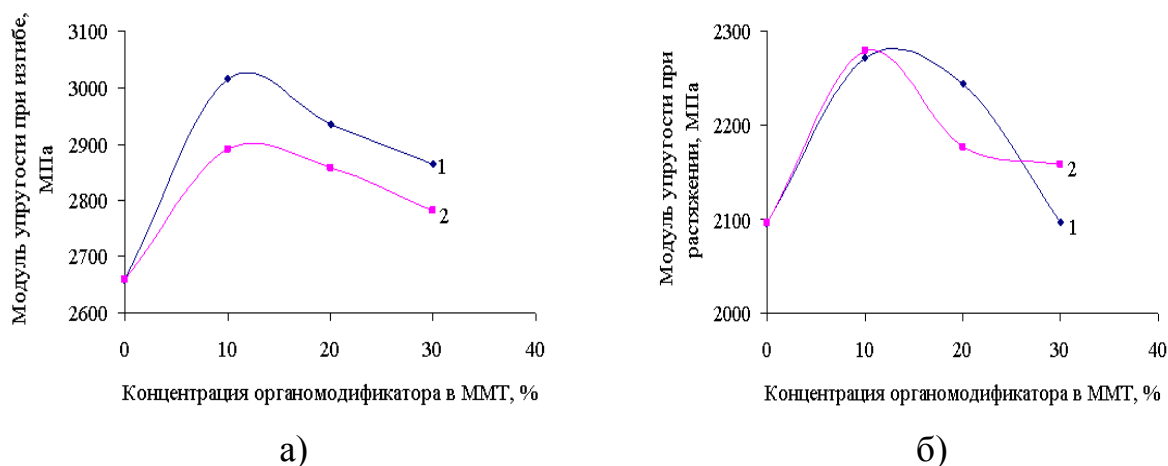


Рисунок 7- Зависимость модуля упругости при изгибе (а) и растяжении (б) нанокомпозитов от состава органоглины и содержания органомодификатора в ММТ (1- АГ; 2- МАГ)

Обнаруженное влияние строения АГ и МАГ на свойства нанокompозитного ПА-6 свидетельствует о важной роли адгезионного взаимодействия между макромолекулами полимера и органоимодификатора ММТ при формировании структуры слоистосиликатного нанокompозита. Усиление адгезионного взаимодействия в случае АГ можно объяснить большим сродством этиленовых фрагментов акрилата гуанидина с макромолекулой полиамида.

Зависимость прочностных показателей ПА-6 от состава и содержания органоимодификатора в ММТ показывает, что в случае использования в качестве модификатора слоистого силиката АГ прочность повышается на 5 %, а МАГ на 7 %. При этом в композитах с АГ наибольшая прочность достигается при содержании в органоглине 30 % модификатора, а в случае с МАГ уже при содержании 10 % модификатора (рис. 8).

Как известно, разделение кристаллитов ММТ на элементарные пакеты, а затем и на монослои сопровождается увеличением степени анизодиметрии, что обеспечивает более высокие механические характеристики по сравнению с материалом, в полимерной матрице которого содержатся кристаллиты глины. Как видно, предельная концентрация, при которой органоимодифицированный слоистый силикат способен распределиться на наномерном уровне в полимере данной природы зависит от химической природы органоимодификатора. Предел текучести нанокompозита, содержащего ММТ, модифицированный 10 % МАГ, повышается на 7 % по сравнению с матричным полимером. При использовании АГ повышение предела текучести ПА-6 на 5 % достигается только при использовании ММТ, модифицированного 30% АГ, что говорит о сильном адгезионном взаимодействии ПА-6 с модификатором, превышающем когезионную прочность матрицы.

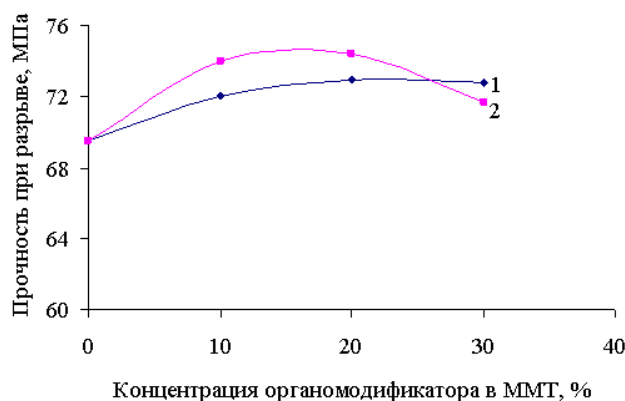


Рисунок 8 - Зависимость прочности при разрыве нанокompозитов от состава и содержания органоглины (1- ММТ/АГ; 2- ММТ/МАГ)

Ударная вязкость нанокompозитов, полученных смешением в расплаве, возрастает на 3-5 %. Это очень важная особенность наносиликатов, т.к. введение в полимер любого другого неорганического наполнителя приводит к повышению его хрупкости.

Исследование реологических свойств показало, что все полиамид/слоистосиликатные композиты имеют более высокий показатель текучести расплава по сравнению с исходным ПА-6, при использовании АГ он повы-

шается на 3-8% в зависимости от содержания органоимодификатора в ММТ, а в случае с МАГ на 8-30 %.

Результаты исследования физико-механических свойств нанокомполитов, полученных на основе органоглин: ММТ/КАП, ММТ/КАТ, ММТ/КАП+КАТ приведены в табл. 4.

Таблица 4- Физико-механические свойства нанокомполитов ПА-6 на основе органоглин ММТ/КАП, ММТ/КАТ, ММТ/КАТ+КАП

№	Составы	Ударная вязкость, Дж/м	Предел текуче- сти, МПа	ПТР, г/10 мин	Твердость по Шору, 1/15 с	Модуль упру- го- сти при изгибе, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Модуль упру- го- сти при растяже- нии, МПа (1/10)мм
1	ПА-6 (ext)	60200/ 5050	69,5	24,07	81,7/79,4	2660	68,3	2100/ 2150
2	ПА-6+ММТ	55300/ 5045	68,3	19,8	84/77	2920	69,2	2069/ 2137
3	ПА-6 + ММТ + +10% КАТ +20% КАП	67500/ 4950	72,0	19,87	77/74	3000	72	2250/ 2300
4	ПА-6 + ММТ + +20% КАП + +10% КАТ	56000/ 3850	71,3	20,13	78,2/75,2	2975	71,4	2296/ 2358
5	ПА-6 + ММТ + 30 % КАП	53850/ 3500	66,6	23,87	81,7/75,9	2670	67	2081/ 2231
6	ПА-6 + ММТ +30% КАТ	21900/ 3050	78,8	15,99	81,7/77,7	3401	78,8	2485/ 2529

Как видно из таблицы, наблюдается увеличение деформационно-прочностных свойств ПА-6 уже при малом 3% содержании органоглины, степень которого также определяется природой органоимодификатора. Причем модуль упругости при растяжении меняется незначительно по сравнению с матричным полимером, что косвенно свидетельствует об образовании смешанных нанокомполитов, содержащих как интеркалированные, так и эксфолиированные области. В отличие от интеркалированных нанокомполитов, в которых силикатные пластинки ориентированы, в композитах смешанного типа часть эксфолиированных элементарных пакетов имеют случайную ориентацию, что обуславливает менее прочный адгезионный контакт наноразмерного наполнителя с матрицей. Как видно из таблицы, наименьшую эффективность в качестве органоимодификатора монтмориллонита показал капролактан (п.5, табл.4).

Это хорошо согласуется с описанными данными выше при изучении структуры и термических свойств монтмориллонита, модифицированного КАП. Так как молекулы КАП химически привиты к поверхности ММТ и практически не внедряются в межпакетное пространство ММТ, происходит разрыхление слоя полимера, контактирующего с органоглиной или поверхностная

пластификации, что препятствует полной термодинамической совместимости с полимерной матрицей. Поэтому модификатор КАП, несмотря на свое сродство к ПА-6 не обеспечивает достаточно высокую степень адгезионного взаимодействия между ПА-6 и ММТ, что приводит к тому, что данный нанокомпозит легко разрушается при деформации. При использовании КАП совместно с модификатором с длинными алифатическими цепями (КАТ) проникновение КАП в галереи ММТ облегчается, что выражается в усилении адгезионного контакта между частицами наполнителя и полимерной матрицей, которое проявляется в увеличении предела текучести, модуля упругости и ударной вязкости нанокомпозитов.

Нанокомпозиты, полученные методом in situ

Анализ полученных результатов позволил выбрать наиболее оптимальные составы органоглин для получения полиамид-6/ слоистосиликатных нанокомпозитов. На основе выбранных органоглин методом in situ получены нанокомпозиты физико-механические свойства которых приведены в табл. 5.

Как видно из таблицы, нанокомпозиты, полученные методом in situ, обладают наилучшими деформационно-прочностными свойствами по сравнению с полиамидом - 6, синтезированным в аналогичных условиях. Такое повышение прочностных свойств связано с более благоприятными условиями для образования наноструктур в процессе синтеза полимера. Подтверждением этому является существенное увеличение вязкости, что свидетельствует о преобладании в нанокомпозитах эксфолиированных силикатных пластин. Данное предположение подтверждается также данными рентгеноструктурного анализа (рис. 9).

Таблица 5-Физико-механические свойства полиамид-6/слоистосиликатных нанокомпозитов, полученных методом in situ

№	Составы	Ударная вязкость, Дж/м ²	Предел текучести, МПа	ПТР, г/10 мин	Твердость по Шору, 1/15 с	Модуль упругости при изгибе, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Модуль упругости при растяжении, МПа (1/10)мм	[η], дл/г
1	ПА-6 (синтез)	50120/2050	52	16,2	59,6	1750	48	1320/1370	1,4
2	ПА-6 синтез. + ММТ + 10% АГ	Н.р./4863	60	22,36	63/57	1768	57	1490/1524	1,6
3	ПА-6 +ММТ +30% КАТ	Н.р./8825	63	21,87	62/56	1941	62	1521/1572	1,8

Таким образом, полиамид-6/слоистосиликатные нанокомпозиты, полученные методом in situ, имеют лучшие физико-механические характеристики по сравнению с композитами, полученными смешением в расплаве. Это происходит благодаря большей степени эксфолиации наполнителя при полимеризационном наполнении и формированием более сильного адгезионного взаимодействия между матрицей и наполнителем, которое также зависит от природы

органомодификатора монтмориллонита.

Полученные данные также свидетельствует о том, что гидрофильно-гидрофобный баланс в органоглинах является важнейшим фактором, контролирующим свойства формирующихся нанокомпозитов. Так, необходимое содержание органической составляющей в органоглине зависит от химической структуры модификатора и не может быть универсальным.

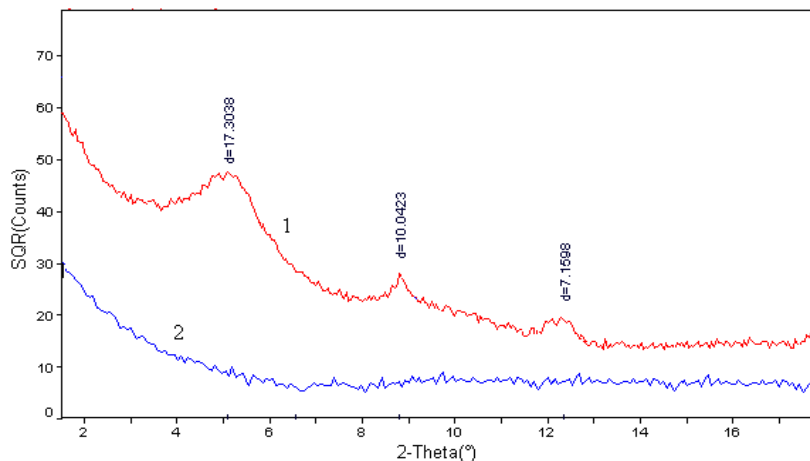


Рисунок 9 - Рентгенодифрактограмма органоглины (1), нанокомпозита ПА-6/MMT+10%АГ (2), полученного методом *in situ* (б)

Например, содержание 10 % органомодификаторов АГ и МАГ в монтмориллоните достаточно для создания прочного контакта наполнителя с полимерной матрицей, тогда как содержание модификатора в известных промышленных органоглинах (Cloisite®, Elementis®) составляет до 40%.

4. Разработка и исследование суперконцентратов органоглины в ПА-6

В настоящее время для получения слоистосиликатных нанокомпозитов все активнее используют концентраты суперконцентраты органоглин, использование которых позволяет значительно упростить процесс введения наноразмерного наполнителя в полимерную матрицу.

В связи с этим, представляло интерес получить суперконцентраты на основе разработанных органоглин и исследовать их эффективность для модификации полимеров.

В качестве объектов исследования использованы промышленный ПЭТ марки 1212 производства Калининград и монтмориллонит, модифицированный смесью КАП+КАТ (содержание модификаторов в органоглине во всех случаях составляло 30% от массы глины). Суперконцентраты органоглины в ПА-6 с содержанием наполнителя 20 % готовили методом смешения в расплаве.

Нанокомпозиты были получены путем экструзионного смешения ПЭТ с полученными суперконцентрататами (5 % от массы полимера соответствующего содержанию 1 % органоглины) на двухшнековом экструдере с шестью зонами нагрева, с диаметром шнека 20 мм и с соотношением длины шнека и его диаметра $L/D = 36$. Температура переработки 230-265 °С, скорость вращения шнеков 140-160 мин⁻¹.

В результате измерений ПТР расплавов исходного и модифицированного ПЭТ, показало, что введение суперконцентратов органоглины на основе ПА-6 в ПЭТ сопровождается повышением ПТР относительно ПЭТ_{экст} примерно в 1,5 раза. Для установления причины такого возрастания ПТР определена характеристическая вязкость композитов, на основе которой по уравнению Марка-Хаувинка-Куна вычислялись значения среднечисловой (M_n) и средневесовой (M_w) молекулярной массы полимера. Результаты исследования характеристической вязкости и молекулярно-массовых характеристик ПЭТ и нанокомпозитов на его основе приведены в табл. 6.

Таблица 6- Характеристическая вязкость и значения молекулярной массы композитов ПЭТ/ суперконцентрат ПА-6/органоглина

Состав	$[\eta]$, дл/г	M_n	M_w	ММР (M_w/M_n)
ПЭТ _{экст}	0,77	24179	69606	2,87
ПЭТ + 5% ПА (КАП+КАТ)	0,79	25139	71950	2,86
ПЭТ + 5% ПА (КАТ+КАП)	0,79	25139	71950	2,86

Введение суперконцентратов органоглин не приводит к снижению молекулярной массы экструдированного ПЭТ, следовательно, повышение ПТР является результатом пластифицирующего действия органоглины, которая, по видимому, облегчает течение расплава благодаря достижению хорошей степени дисперсии и наличию низкомолекулярных органических модификаторов.

Исследование полученных композитов методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) показало, что введение в ПЭТ суперконцентратов органоглины на основе ПА 6 приводит к снижению температур стеклования (T_c) и кристаллизации ($T_{кр}$). По видимому, это также связано с увеличением гибкости и подвижности макромолекул, а также изменением надмолекулярной структуры (табл. 7), т.е. более упорядоченной структурной организации в результате появления центров кристаллизации и ограничения роста сфероцитов.

Таблица 7- Результаты ДСК-анализа нанокомпозитов на основе ПЭТ/суперконцентрат ПА-6/органоглина

Состав	$T_{ст}$, °C	$T_{кр}$, °C	$\Delta H_{кр}$, Дж/г	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	X, %
ПЭТ _{экст}	65,5	213	21	247	30	6,6
ПЭТ+5% ПА (КАП+КАТ)	57,5	198	19	248	27	6
ПЭТ + 5% ПА (КАТ+КАП)	62,5	205	25	248	37	9

Известно, что в случае ПЭТ увеличение $T_{кр}$ и степени кристалличности связано с образованием нанокомпозита с хорошей степенью анизодиметрии наночастиц. Причем, как видно из таблицы, в случае использования органоглины КАП+КАТ, которая приготовлена путем обработки ММТ последовательно капролактамом и катапавом степень кристалличности снижается, что свидетельствует о присутствии в матрице не полностью распавшихся тактоидов

слоистого силиката. Как уже отмечалось выше, в случае первичной модификации катапавом увеличивается расстояние между пластинками слоистого силиката облегчая дальнейшее проникновение капролактама, который приводит к еще более существенному увеличению расстояния между силикатными пластинами ММТ, которого достаточно для получения эксфолиированной структуры.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено, что использование полученных суперконцентратов на основе ПА-6 в качестве наполнителя полиэтилентерефталата достаточно эффективно влияет на его эксплуатационные показатели. Так, введение в полимерную матрицу всего 5% суперконцентрата позволяет увеличить скорость кристаллизации и однородность кристаллической структуры ПЭТ без снижения молекулярной массы.

5. Исследование термических свойств полиамид 6/слоисто-силикатных нанокомпозитов

Сравнение результатов ТГА полученных нанокомпозитов показало, что термическая деструкция всех исследованных нанокомпозитов начинается при более высоких температурах по сравнению с исходным полиамидом-6 (рис. 10).

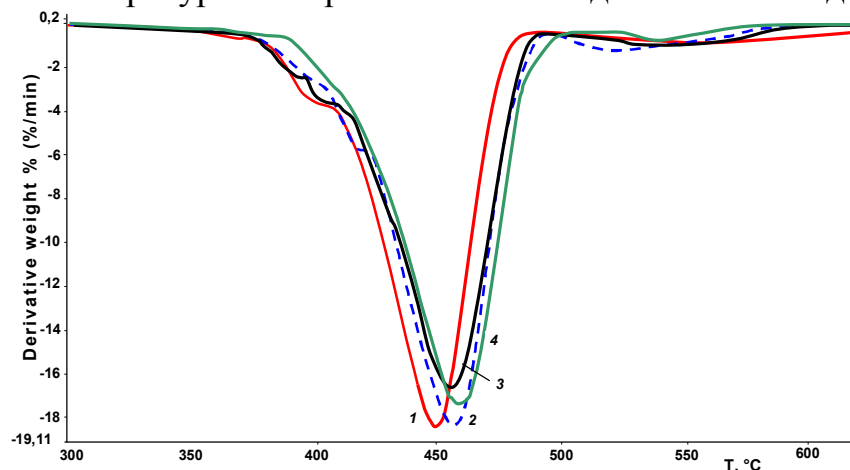


Рисунок 10 - Диаграммы ДТГ полиамида-6 (1) и нанокомпозитов: ПА-6/ММТ+КАТ (2), ПА-6/ММТ+КАТ+КАП (3), ПА-6/ММТ+МАГ(4), полученные при нагревании (5 °С/мин) на воздухе

Введение всех органоглин увеличивает термостабильность полиамида-6, причем наиболее эффективно проявляет себя монтмориллонит, модифицированный смесью КАТ + КАП и МАГ. В отличие от исходного ПА-6, нанокомпозиты деструктируют с образованием коксового остатка, количество которого зависит от вида модификатора. Такое поведение нанокомпозитов объясняется тем, что цепочка ПА-6 интеркалируется в галереи органоглины и образует большое количество межмолекулярных связей между полимером и слоистым силикатом, из-за чего макромолекула совершает меньше колебательных движений. Слоистый алюмосиликат в свою очередь обладает хорошей термостабильностью и создает эффекты тепловой изоляции и барьерный эффект к летучим продуктам термодеструкции. Следует отметить, что температура начала деструкции нанокомпозитов также зависит от природы органоимодификатора монтмориллонита.

6. Исследование огнестойкости нанокompозитов ПА-6/органоглина

Снижение воспламеняемости и горючести полимеров, создание пожаробезопасных материалов является актуальной проблемой, требующей постоянного внимания и неотложного решения. Поэтому важно было изучить влияние полученных органоглин на огнестойкость нанокompозитов на основе ПА-6. В табл. 8 приведены результаты исследования кислородного индекса и времени затухания по американскому стандарту UL 94.

Таблица 8- Кислородный индекс и горючесть полиамид-6/слоистосиликатных нанокompозитов

Образец	Кислородный индекс, %	Время затухания, с
ПА-6	21,93	40
ПА-6+ММТ+30%КАТ	21,43	10
ПА-6+ММТ+30%КАП	21,97	15
ПА-6+ММТ+20%КАП+10%КАТ	23,20	17
ПА-6+ММТ+30%АГ	23,43	4
ПА-6+ММТ+30%МАГ	23,97	10
Композиты, полученные в процессе синтеза		
ПА-6 синтез.+ММТ+30%КАТ	23,05	7
ПА-6 синтез.+ММТ+АГ 10%	22,97	8

Исследование стойкости к горению полученных композитов согласно стандарту UL 94 показали, что они относятся к категории V0 и V1 – трудногорючие материалы. Следует отметить, что полученные нанокompозиты не поддерживают распространение фронта горения при нормальных условиях и не образуют горящих капель. При этом наилучшие свойства проявляет нанокompозит с ММТ, модифицированный 30%АГ.

В настоящее время признано, что наиболее реальную информацию о поведении материала при пожаре дают исследования с помощью КОН-калориметра. Общепринято, что внешний поток излучения мощностью 35 кВт/м^2 является эквивалентным тепловому излучению, возникающему в условиях реального пожара. Проведенные исследования показали, что полученные нанокompозиты не воспламенялись при тепловом потоке мощностью 35 кВт/м^2 , поэтому исследование огнестойкости проводили при мощности излучения 50 кВт/м^2 . На рис. 11 приведены сравнительные результаты кон-калориметрических испытаний для ПА-6 и слоистосиликатных нанокompозитов на его основе.

Видно, что скорость тепловыделения в случае нанокompозитов значительно ниже по сравнению с исходным полиамидом. Причем тепловыделение напрямую связано с природой органоимодификатора. Наименьшей горючестью обладают нанокompозиты, содержащие монтмориллонит модифицированный АГ и МАГ (скорость тепловыделения равна 419 и 423 кВт/м^2 , соответственно) и смесью КАТ/КАП в соотношении 1:2 (464 кВт/м^2), что более чем в 4 раза ниже по сравнению с исходным ПА-6. Полученный показатель тепловыделения для

данных образцов, согласно литературным данным, приближается к горючести эксфолиированных нанокомпозитов.

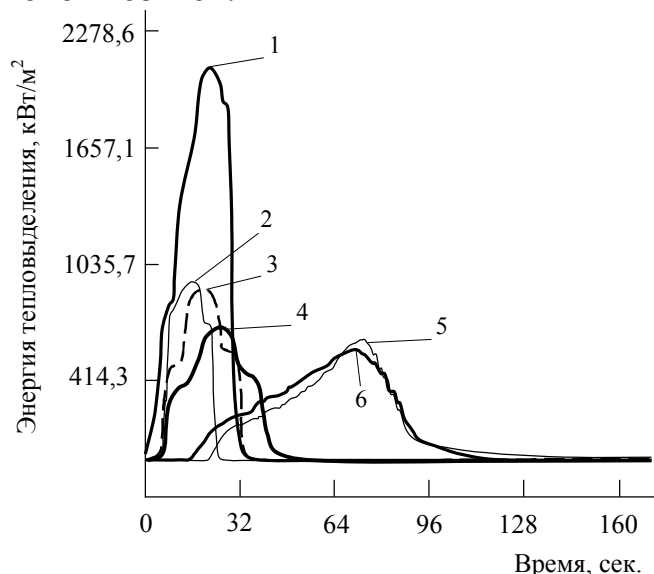


Рис. 11. Тепловыделение при горении ПА-6 (1) и нанокомпозитов: ПА-6/MMT + КАП (2), ПА-6/MMT + КАТ (3), ПА-6/MMT+КАТ+КАП (4), MMT+АГ(5), MMT+МАГ(6)

Кон-калориметрические исследования полученных нанокомпозитов показали также понижение периода индукции воспламенения для всех нанокомпозитных образцов по сравнению с исходным ПА-6. Этот факт может быть связан либо с начальным уменьшением термостабильности системы за счет термодеструкции небольшого количества остаточного органомодификатора (250°C), либо с каталитическим ускорением процесса терморазложения. Как известно, каталитическая активность алюмосиликатов в процессе термической деструкции полимера позволяет смещать процесс в сторону понижения теплового эффекта уменьшая максимальную скорость тепловыделения. Также у всех исследованных нанокомпозитов наблюдалось увеличение коксового остатка при горении. Формирование карбонизованного слоя также влияет на массо- и теплоперенос между зоной горения и полимерным материалом и снижает горючесть материала.

В нашем случае вклад в повышение огнестойкости вносит также азот, входящий в структуру органомодификаторов. Так, гуанидинсодержащие органоглины, богатые азотом обладают наименьшей горючестью. Это можно объяснить уменьшением доступа кислорода в зону горения материала за счет выделяющегося при пиролизе АГ и МАГ свободного азота.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено, что на огнестойкость полиамид-6/слоистосиликатных нанокомпозитов значительное влияние оказывает природа органомодификаторов монтмориллонита. Представленные экспериментальные данные показывают перспективность использования для модификации монтмориллонита АГ, МАГ и смеси КАТ/КАП, органоглины на их основе могут быть рекомендованы для получения слоистосиликатных нанокомпозитов различного назначения.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые органоглины с различным составом органофильных слоев и определены оптимальные структуры и количество органоимодификаторов для получения интеркалированных и эксфолиированных нанокомполитов на основе полиамида-6.

2. Выявлены и интерпретированы основные закономерности в изменении свойств полиамида-6, в том числе огнестойкости, при введении новых органоглинов. Установлено, что органоимодификаторы монтмориллонита в зависимости от своего строения и сродства к полимеру оказывают различное влияние на эффективность целенаправленного воздействия на структуру и свойства полиамида-6. Показано, что модификация монтмориллонита смесью модификаторов катапава и капролактама приводит к получению нанокомполитов с наилучшими деформационно-прочностными свойствами, а огнестойкость выше у нанокомполитов с органоглиной, содержащей акрилатные производные гуанидина.

3. Установлено, что величина адгезионного взаимодействия полиамид 6-органоглина зависит не только от сродства органоимодификатора к полимеру, но и от его количества в галереях слоистого силиката. Показано, что акрилатные и метакрилатные производные гуанидина являются эффективными органоимодификаторами базальных поверхностей монтмориллонита уже при 10 %-ном содержании в монтмориллоните и традиционное использование 30 %-40 % поверхностно-активных веществ для модификации монтмориллонита не является обязательным условием достижения максимально возможных эксплуатационных характеристик слоистосиликатных нанокомполитов.

4. Получены новые суперконцентраты органоглины на основе ПА-6 и показана их эффективность для модификации технологических свойств полиэтилентерефталата. Введение в полиэтилентерефталат всего 5% суперконцентрата органоглины на основе ПА-6 позволяет увеличить скорость кристаллизации и однородность кристаллической структуры полимера без снижения молекулярной массы.

5. Разработан и синтезирован ряд новых полимер/слоистосиликатных нанокомполитов на основе полиамида-6, с повышенными физико-механическими свойствами и огнестойкостью. Найдено, что распределение слоистосиликатных наночастиц в процессе синтеза полиамида 6 проходит эффективнее, что проявляется в значительном повышении вязкости и ударной прочности нанокомполитов.

6. На основании проведенных исследований разработаны новые органоглины и полиамид-6/слоистосиликатные нанокомполиты с повышенными значениями физико-механических свойств и огнестойкости, которые можно рекомендовать к использованию в производстве материалов конструкционного назначения.

**Список
основных публикаций по теме диссертации**

1. Цурова А. Т. Реологические и термические свойства нанокompозитов на основе полиэтилентерефталата и органоглины/А.Л. Слонов, А.Т. Цурова, И.В. Мусов, С.И. Пахомов, С.Ю. Хаширова, М.Х. Лигидов. Известия вузов «Химия и химическая технология»/ 2014, Т. 57, №. 6 Стр. 90-94.
2. Цурова. А.Т. Исследование термических характеристик монтмориллонита, модифицированного акрилатом и метакрилатом гуанидина./ С.Ю. Хаширова, А.А. Жанситов, А.Т. Цурова, З.Х. Султыгова, С.И. Пахомов, М.Х. Лигидов. Известия вузов «Химия и химическая технология»/2014, Т. 57, №. 4 Стр. 49-51
- 3.Цурова А.Т. Исследование термических свойств и огнестойкости полиамида-6/слоистосиликатных нанокompозитов / Цурова А.Т., Долбин И. В., Жанситов А.А., Мусов И.В., Хаширова С.Ю., Мамхегов М.М., Микитаев А.К. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2014. Т.4. – №5 – С-76-81.
- 4.Цурова А.Т. Композиционные материалы на основе полиамида-6 и органо-модифицированных слоистых силикатов / Цурова А.Т., Бесланеева З. Л., Шахмурзова К. Т., Хаширова С. Ю. // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2013». –Нальчик, 2013.- Том II. – С-161.
- 5.Цурова А.Т. Разработка огнестойких композиций на основе полиамида-6 / Цурова А.Т., Мдиванова И.Р., Шахмурзова К.Т., Бесланеева З.Л., Хаширова С.Ю. // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2013». –Нальчик, 2013.- Том II. – С-213.
- 6.Цурова А.Т. Композиционные материалы на основе полиамида-6 / Цурова А.Т., Бесланеева З.Л., Мдиванова И.Р., Жанситов А.А. // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2013». –Нальчик, 2013.- Том II. – С-246.
- 7.Цурова А.Т. Физико-механические свойства новых слоистосиликатных нанокompозитов на основе полиамида-6 и гуанидинсодержащих органоглин / Цурова А.Т., Бесланеева З.Л., Пахомов С.И., Шогенов В. Н., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю. / Материалы X Международной научно-практической конференции. – Нальчик, 2014. – С. 277.
8. Цурова А.Т. Кон-калориметрическое исследование огнестойкости полиамид-6/слоистосиликатных нанокompозитов / Цурова А.Т., Хаширова С.Ю., Долбин И.В., Микитаев А.К. // Химия: состояния, перспективы развития. Материалы научно-практической конференции, ЧГПИ. 2014. – С. 75.
- 9.Цурова А.Т. Разработка новых органоглин для модификации термических полимерных матриц / Цурова А.Т., Мамхегов Р.М., Бесланеева З.Л., Хаширова С.Ю. //Материалы региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых.- Магас, 2014.-С-126.