

СВОЙСТВА СЛОИСТОСИЛИКАТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6 И ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

¹Цурова А.Т.*, ²Хакаяшева Э.В., ^{2,3}Микитаев М.А., ¹Ужахова Л.Я.,
²Долбин И.В., ⁴Давыдова В.В., ²Хаширова С.Ю.

¹*Ингушский государственный университет*

²*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

³*Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии
Госкорпорации «Росатом»*

⁴*Российский государственный университет туризма и сервиса*

*tsurova.ashat@yandex.ru

В работе дан обзор исследований, в которых описаны свойства полиамида-6 и нанокomпозитов на его основе. Показаны микрофотографии, полученные трансмиссионной электронной микроскопией (ТЭМ), по которым можно судить о степени распределения наносиликата в композите ПА-6/органоглина. Показано, что введение в полиамидную матрицу органоглины приводит к уменьшению скорости тепловыделения.

Представлены термогравиметрические кривые нанокomпозитов на основе полиамида-6 и монтмориллонита, модифицированного четвертичными аммониевыми солями различных марок. Проведен рентгеноструктурный анализ исходного полиамида, наносиликата и полимер/силикатной композиции на их основе.

Ключевые слова: полиамид-6, нанокomпозит, органоглина.

PROPERTIES OF LAYERED SILICATE NANOCOMPOSITES BASED ON POLYAMIDE-6 AND ORGANOMODIFIED MONTMORILLONITE

¹Tsurova A.T., ²Khakhasheva E.V., ^{2,3}Mikitaev M.A., ¹Uzhakhova L.Ya.,
²Dolbin I.V., ⁴Davydova V.V., ²Khashirova S.Yu.

¹*Ingush State University*

²*Kabardino-Balkarian State University*

³*Leading Research Institute of Chemical Technology of «Rosatom» State Corporation*

⁴*Russian State University of Tourism and Service*

The paper provides a review of studies that describe the properties of polyamide-6 and nanocomposites based on it. Shown are micrographs obtained by transmission electron microscopy (TEM), which can be used to judge the degree of nanosilicate distribution in the PA-6/organoclay composite. It is shown that the introduction of organoclay into the polyamide matrix leads to a decrease in the heat release rate. Thermogravimetric curves of nanocomposites based on polyamide-6 and montmorillonite modified with quaternary ammonium salts of various grades are presented. X-ray diffraction analysis of the initial polyamide, nanosilicate, and polymer/silicate composition based on them was carried out.

Keywords: polyamide-6, nanocomposite, organoclay.

В конце 1980-х годов группой учёных концерна Toyota были получены нанокomпозиты на основе полиамида-6 и органоимодифицированного монтмориллонита [1–5]. Они обнаружили увеличение модуля упругости в два раза при использовании всего 4,7 мас. % неорганического компонента, а температура деструкции полиамида-6 увеличилась на 100 °С, что значительно расширило области применения этого полимера. Также было выявлено, что при введении монтмориллонита в полиамид-6 происходит значительное уменьшение газопроницаемости полимера [6]. Лишь после этого полимерные нанокomпозиты на основе слоистых силикатов стали интенсивно изучаться в государственных, академических и промышленных лабораториях.

Нанокompозиты на основе ПА-6 широко используются в промышленности для изготовления упаковочных пленок с высокими барьерными свойствами, специальных покрытий, электронных устройств и деталей автомобилей [7].

Полярность макромолекул полиамида обеспечивает высокий уровень совмещения с органоглиной, что приводит в целом к усилению важных физико-механических характеристик нанокompозита [1, 8–14]. Многочисленные исследователи описали влияние монтмориллонита на физико-механические свойства полиамида-6. Так, при введении 5 % органоглины в полиамидную матрицу, наблюдается увеличение жесткости [15] модуля упругости при растяжении [16–18].

Таблица 1

Влияние органоглины на свойства полиамида-6

Свойства	Ед. измерения	ПА- 6	ПА- 6/ОММТ
Модуль упругости при растяжении	ГПа	2,3 ± 0,02	3,0 ± 0,02
Прочность на разрыв	МПа	40,1 ± 0,05	68,7 ± 0,10
Относительное удлинение на разрыве	%	58,4 ± 0,05	3,5 ± 0,02
Модуль упругости при изгибе	ГПа	2,1 ± 0,02	2,9 ± 0,01
Предел прочности при изгибе	МПа	94,2 ± 0,10	105,3 ± 0,10

Таблица 2

Физико-механические характеристики композиций на основе полиамида-6, модифицированного наносиликатом

Наименование показателя	Полиамид	
	исходный	модифицированный наносиликатом
Прочность при изгибе, МПа	81	89
Время остаточного горения, с	24	8
Водопоглощение за 24 ч, %	2,33	2,11
Ударная вязкость, кДж/м ²	90	90
Температура плавления, °С	215	218
Температура начала деструкции, °С	290	320
Теплостойкость по Вика, °С	195	199
Температура, соответствующая динамическому модулю сдвига 132 МПа*, °С	100	112

*Определение характеристики предложено авторами: 132 МПа – значение динамического модуля сдвига, соответствующее температуре 100 °С для исходного полиамида.

Авторами [19] для оценки процессов взаимодействия наносиликата с полимерной матрицей проведен рентгеноструктурный анализ исходного полиамида, наносиликата и полимер/силикатной композиции на их основе (рис. 1). Исследование структуры наносиликатов и композитов проводили в стандартном режиме съемки дифрактограмм в интервале углов 2θ от 2 до 20 °.

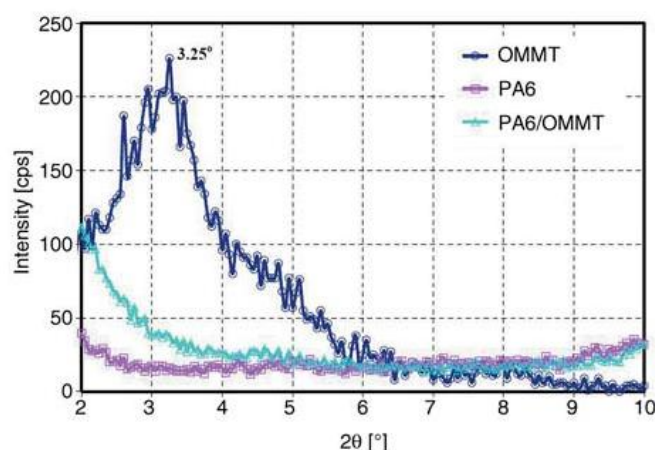


Рис. 1. Спектры рентгеноструктурного анализа ПА-6, ОММТ, ПА-6/ОММТ

На дифрактограмме наносиликата присутствует ярко выраженный базальный рефлекс (пик), отвечающий слоевой периодичности, величина межслоевого расстояния которого $d = 2,72$ нм ($2\theta = 3,25^\circ$). При модификации полиамида наносиликатом не наблюдается характеристика базального отражения ОММТ. Это связано с тем, что полимерная матрица встраивается в межгалерейное пространство ОММТ и происходит расслоение наносиликата в матрице. Таким образом, определено, что при модификации полиамида-6 наносиликатом образуется интеркалированный нанокомпозит [19].

Анализ ИК-спектров нанокомпозитов полиамид-6/органоглина осуществлялся с помощью двумерной (2D) корреляционной спектроскопии [6, 7]. Как видно из *рис. 2*, наличие гамма-кристаллов подтверждается пиками в области 976 см^{-1} ($-\text{CONH}-\gamma$ -кристалл); 1122 см^{-1} ($-\text{C}-\text{C}-$); 1234 см^{-1} ($-\text{NH}-$, $-\text{CH}_2-$). Альфа фаза показывает характерные пики поглощения в 929 см^{-1} , 959 см^{-1} (CONH α - кристалл) и 1201 см^{-1} . Пики 1018 и 1046 см^{-1} можно отнести исключительно к Si-O колебаний в монтмориллоните, ПА-6 проявляет пик примерно в области 1030 см^{-1} , который обладает гораздо более низкой интенсивностью по сравнению с пиком ММТ [20, 21].

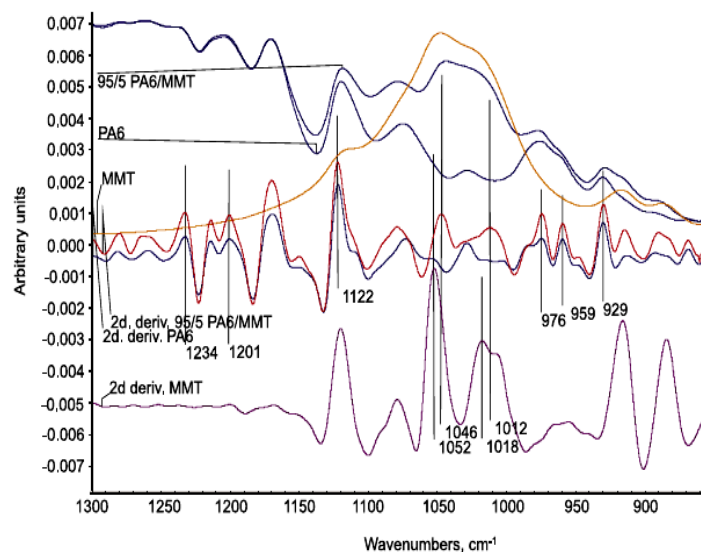


Рис. 2. ИК – спектры ($1300\text{--}800\text{ см}^{-1}$) чистого ПА-6 и ПА/ММТ (5 %)

На *рис. 3* представлены термогравиметрические кривые нанокомпозитов на основе полиамида-6 и монтмориллонита, модифицированного четвертичными аммониевыми солями различных марок Cetremide (ОММТ-Cet), Genamin (ОММТ-Gen), Dodigen (ОММТ- Dod). Как видно из приведенных данных, потеря массы полиамида-6 лежит в пределах $400\text{--}520^\circ\text{C}$ с максимумом в диапазоне 478°C , а для нанокомпозита ПА-6/ОММТ-Gen потеря массы начинается при 490°C и 620°C . Нанокомпозиты, в которых использовали ОММТ-Gen проявили максимум температуры разложения 490°C , что выше, чем в других рассмотренных композитах [22].

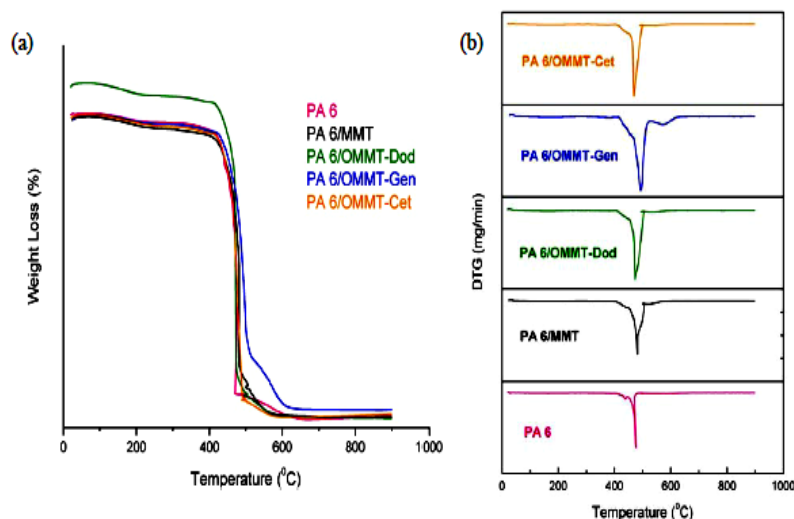


Рис. 3. TG (а) и DTG (б) кривые полиамида-6 и нанокомпозитов [23]

На *рис. 4* показаны микрофотографии, полученные трансмиссионной электронной микроскопией (ТЭМ), по которым можно судить о степени распределения наносиликата в композите ПА-6/органоглина [24].

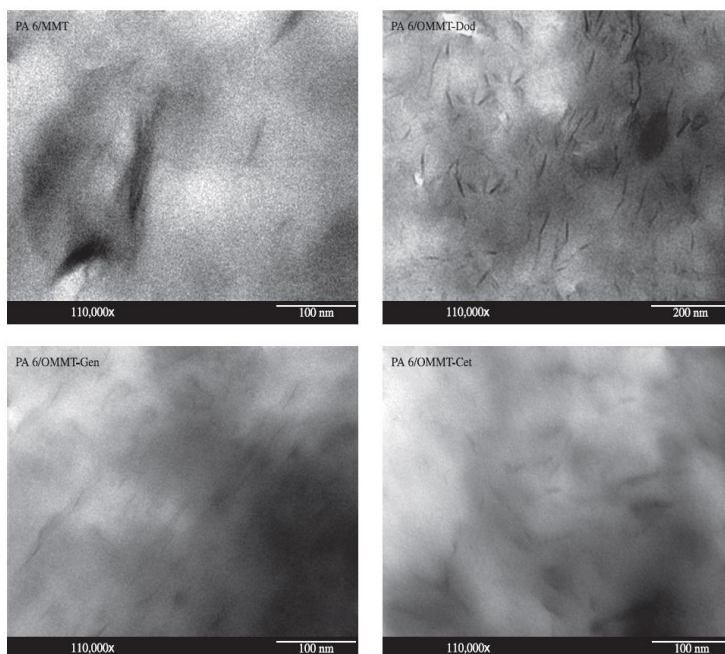


Рис. 4. ТЭМ микрофотографии ПА6/ММТ, ПА6/ОММТ- Dod, ПА6/ОММТ- Gen, ПА6/ОММТ- Cet [25]

Исследование огнестойкости слоистосиликатных нанокompозитов на основе полиамида-6 изучено в работах [23–26]. Показано, что введение в полиамидную матрицу органоглины приводит к уменьшению скорости тепловыделения (*рис. 5*).

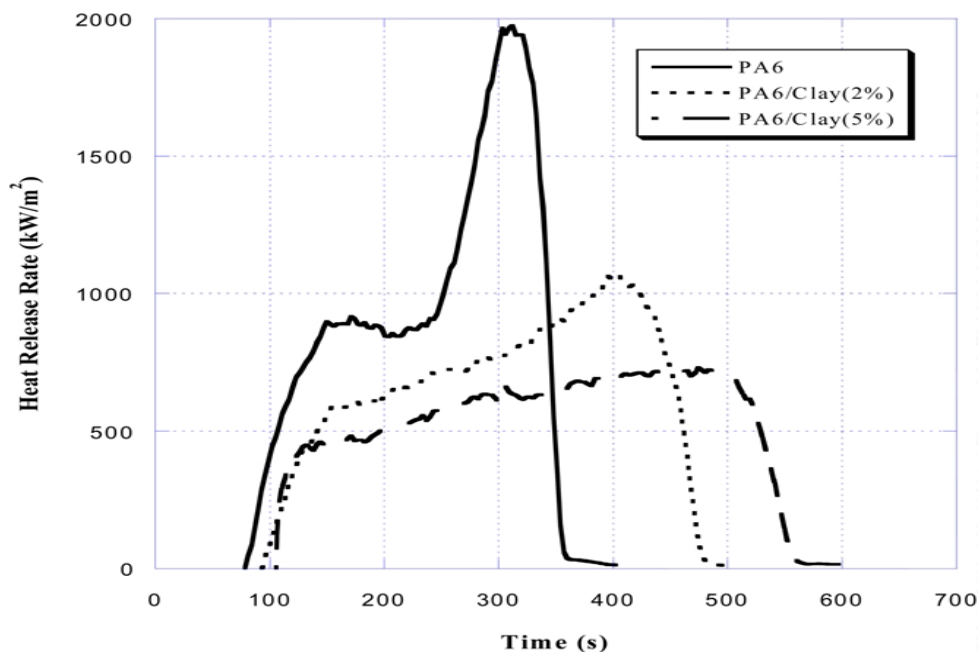


Рис. 5. Влияние содержания органоглины на скорость тепловыделения нанокompозита на основе ПА-6 [27]

Результаты (см. *рис. 5*) показывают, что образцы немного увеличивают время задержки загорания и значительно снижают максимальную скорость тепловыделения по сравнению с исходным полиамидом. Чем выше содержание органоглины, тем ниже тепловыделение [27].

Медленное горение нанокompозитов видно также по кривым потери массы (*рис. 6*).

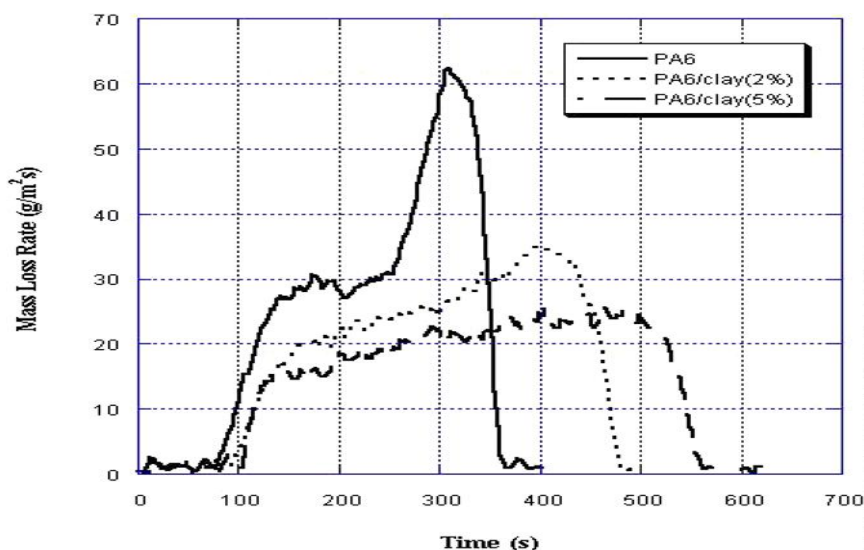


Рис. 6. Влияние содержания органоглины на потерю массы при горении нанокompозита ПА6/органоглина [27]

Снижение скорости тепловыделения и влияние содержания глины на потерю массы многие авторы объясняют тем, что на поверхности нанокompозитов образуется защитный слой, состоящий из пластинок глины с небольшим количеством углеродсодержащего полуккокса [28, 29]. Данные рис. 7 подтверждают образование защитного слоя. Использование органоглины в качестве нанодобавки приводит к улучшению огнестойкости полимеров. В связи с чем, органоглина может стать альтернативой традиционным антипиренам [26–31].

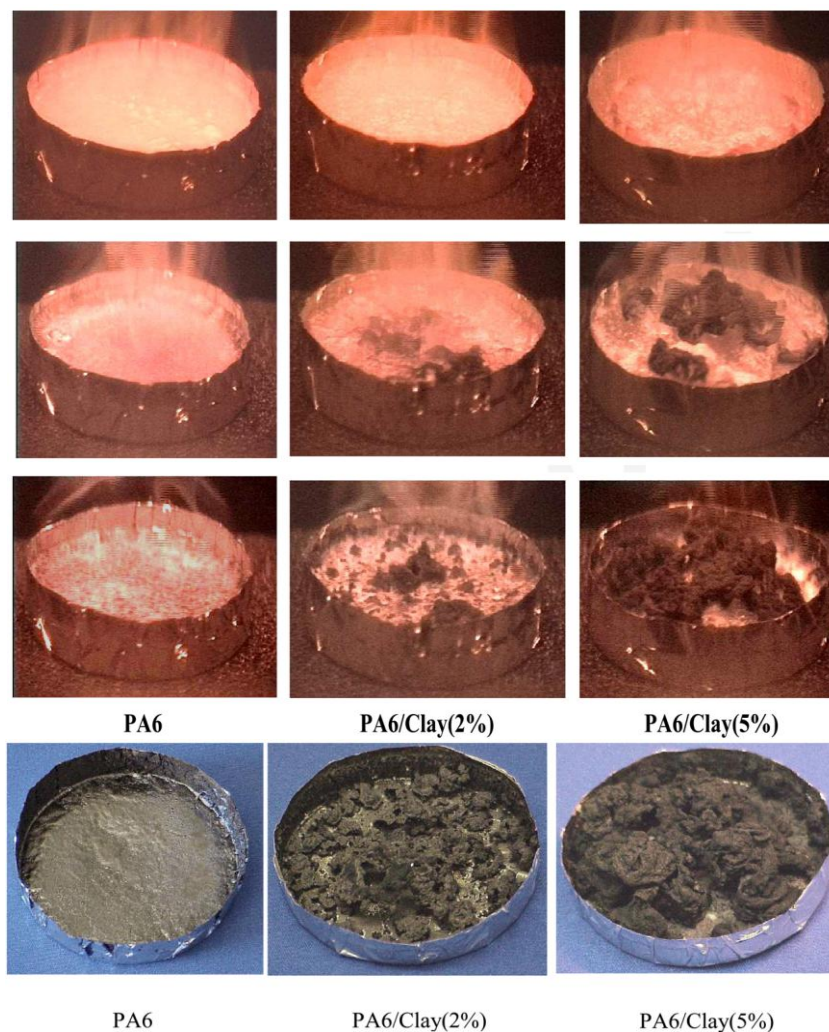


Рис. 7. Остаток образцов после горения нанокompозитов ПА-6/органоглина [26]

Как показывает анализ научной литературы, улучшение физико-механических и эксплуатационных свойств наблюдается при малых (до 10 масс.%) содержаниях органоглины в полиамидной матрице.

Таким образом, обзор литературы по данной теме позволяет сделать заключение, что разработка научно-технических основ получения полимер-слоистосиликатных нанокомпозитов на сегодняшний день является одной из приоритетных задач полимерной химии.

В то же время, очевидными наряду с явными достижениями в области полимерных слоистосиликатных композиционных материалов, существуют и нерешенные проблемы – недостаточно изучены вопросы влияния химической структуры органоимодификатора на качество образующейся органоглины и физико-механические свойства нанокомпозитов, не выявлены оптимальные соотношения минеральной и органической составляющей в органоглинах, которые обеспечивали бы наилучшее диспергирование, ограничен перечень органоимодификаторов слоистых силикатов, обеспечивающих высокую степень эксфолиации слоистых наночастиц в полимерных матрицах.

Очевидно, что выявление данных закономерностей позволит расширить возможности управления структурой и прогнозировать свойства композитных материалов на основе органоглин.

Библиография

1. Usuki, A., Kojima A., Kawasumi M. Synthesis of nylon 6-clay hybrid // *Master. Res.* 1993. V. 8. P. 1179–1184.
2. Крыжановский В.К., Бурлов В., Панаматченко А.Д., Технические свойства полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2003. 240 с.
3. Гаиева Р.Р., Хаширова С.Ю., Кушхов Х.Б., Кармоков А.М., Данилова-Волковская Г.М., ОрANOва Т.И. Разработка огнестойких композиций на основе полибутелентерефталата // *Известия КБГУ.* 2012. Т. II, № 2. С. 9–11.
4. Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigatio O. Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid // *Journal of Appl. Polym. Science.* 1995. V. 55. P. 119–123.
5. Okada A., Usuki A. The Chemistry of Polymer-Clay Hybrids // *Mater. Sci. Engng.* 1995.V. 3. P. 109–115.
6. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.
7. Okado A., Kawasumi M., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigato O. Nylon 6-clay hybrid. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1990. P. 45–50.
8. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigatio T. One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid // *J. Polym. Sci. A.* 1993. V. 31. P. 1755–1758.
9. Pat. 5747560 A USA, CA2115255A1, DE69222773D1, DE69222773T2, EP0598836A1. Melt process formation of polymer nanocomposite of exfoliated layered material / B.R. Christiani // *Alliedsignal Inc.* US 08/693,566; 07.08.1996.
10. Liu L. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process // *Journal of Applied Polymer Science.* 1999. V. 71. P. 1133–1138.
11. Антипов Е.М. Влияние структуры слоя модификатора на совместимость полимеров с модифицированным монтмориллонитом // *Инженерно-физический журнал.* 2005. Т. 78, № 5. С. 35–48.
12. Wagener R.A., Reisinger J.G. Rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites // *Polymer.* 2003. V. 44. P. 7513–7518.
13. D’Aquino R.L. A little clay goes a long way // *Chem. Eng.* 1999. V. 106, N 7. P. 38–40.
14. Fornes T.D., Yoon P.J., Keskkula H., Paul D.R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight // *Polymer.* 2001. V. 42. P. 9929–9940.
15. Shelley J.S., Mather P.T., DeVries K.L. Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites // *Polymer.* 2001. V. 42. P. 5849–5858.
16. Huang J.C., Zhu Z.K., Ma X.D., Qian X.F., Yin J. Preparation and properties of montmorillonite/organosoluble polyimide hybrid materials prepared by a one-step approach // *Journal of Materials Science.* 2001. V. 36. P. 871–877.
17. Cho J.W., Paul D.R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding // *Polymer.* 2001. V. 42. P. 1083–1094.
18. Reichert P., Nitz H., Klinke S., Brandsch R., Thomann R., Mülhaupt R. Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification // *Macromolecular Materials Engineering.* 2000. P. 8–17.

19. Волкова Т.С., Исаев А.Ю., Петрова А.П. Особенности влияния наносиликатов на изменение свойств различных полимерных и клеящих систем // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 1. С. 17–27.
20. Noda I. Reproduced with permission from // Appl. Spectrosc. 1993. V. 47. P. 1329–1336.
21. Ślusarczyk C., Biniś W., Fabia J., Biniś D. DSC and two-dimensional correlation infrared spectroscopy studies of PA6/montmorillonite composite fibres // FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe January. 2007. V. 15, N 5–6. P. 22–26.
22. Noda I. Determination of two-dimensional correlation spectra using the Hilbert transform // Appl. Spectrosc. 2000. V. 54. P. 994–998.
23. Zhu J., Morgan A.B., Wilkie C.A. Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhances Thermal Stability // Chem Mater. 2001. V. 13. P. 4649–4654.
24. Alexandre M., Beyer G., Henrist C., Cloots R., Rulmont A., Jerome R., Dubois P. Preparation and properties of layered silicate nanocomposites based on ethylene vinyl acetate copolymers // Macromol Rapid Commun. 2001. V. 22, N 8. P. 643–646.
25. Zhu J., Start P., Mauritz A., Wilkie C.A. Thermal stability and flame retardancy of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposites // Polym Degrad Stab. 2002. V.77. P. 253–258.
26. Morgan A.B., Harris R.H., Kashiwagi T., Chyall L.J., Gilman J.W. Flammability of Polystyrene Layered Silicate (Clay) Nanocomposites: Carbonaceous Char Formation // Fire Mater. 2002. V. 26. P. 247–253.
27. Damião Leitea A.M., Araujo E.M., Anisio da Paza R. Structure and mechanical properties of polyamide 6/brazilian clay nanocomposites // Materials Research. 2009. V. 12, N 2. P. 165–168.
28. Kashiwagi T., Richard H., Jra H., Zhangb X. Flame retardant mechanism of polyamide 6–clay nanocomposites // Polymer. 2004. V. 45. P. 881–891.
29. Gilman J.W., Kashiwagi T., Lichtenhan J.D. A revolutionary new flame retardant approach // Nanocomposites. 1997. V. 33. P. 40–46.
30. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 280 с.
31. Gilman J.W., Jackson C.L., Morgan A.B., Harris Jr. R., Manias E., Giannelis E.P., Wuthenow M., Hilton D., Phillips S.H. Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites, polypropylene and polystyrene nanocomposites // Chem Mater. 2000. V. 12. P. 1866–1873.
32. Beyer G. Flame retardant properties of EVA-nanocomposites and improvements by combination of nanofillers with aluminum trihydrate // Fire Mater. 2001. N 25. P. 193–197.
33. Zanetti M., Camino G., Mulhaupt R. Combustion behaviour of EVA/fluorohectorite nanocomposites // Polym Degrad Stab. 2001. V. 74. P. 413–417.