

Надмолекулярная структура и термическая стабильность полиамидных композиционных пленок, содержащих полифторированный спирт

Supramolecular structure and thermal stability of polyamide composite films containing polyfluorinated alcohol

C.B. КУДАШЕВ¹, В.М. ШАПОВАЛОВ², А.М. ВАЛЕНКОВ³, И.М. ГРЕСЬ¹,

М.В. ОДИНЦОВА³, Л.В. ЧЕРНЫШЕВА³, Д.Л. ПОДОБЕД⁴

S.V. KUDASHEV¹, V.M. SHAPOVALOV², A.M. VALENKOV³, I.M. GRES¹,

M.V. ODINTSOVA³, L.V. CHERNSHEVA³, D.L. PODOBED⁴

¹ Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград

¹ Volgograd State Technical University, Volgograd

² Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларусь, г. Гомель

² Institute of mechanics of metal-polymer systems named after V.A. Belyi of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel

³ Гомельский государственный медицинский университет, г. Гомель

³ Gomel State Medical University, Gomel

⁴ Гомельский филиал ГУО «Университет гражданской защиты МЧС Республики Беларусь», г. Гомель

⁴ Gomel branch of University of civil protection of the Ministry of emergency situations of the Republic of Belarus, Gomel

kudashев-sv@yandex.ru

Изучено влияние 1,1,9-тригидроперфторонанола-1, иммобилизованного на монтмориллонитовой наноглине, на надмолекулярную структуру поликарбонатных пленок и их устойчивость при повышенных температурах. Методами ИК-Фурье и масс-спектроскопии исследованы газообразные продукты термической деструкции полиамидных пленок, включающие оксиды углерода, воду, ε-капролактам, альдегиды и метanol. Методом термогравиметрии показано, что фторсодержащий полиамид обладает более высокой термической стабильностью.

Ключевые слова: фторполимеры, полиамид 6, полифторированные спирты, монтмориллонит, термическая устойчивость

The influence of 1,1,9-trihydroperfluorononanol-1 immobilized on montmorillonite nanoclay, supramolecular structure polycaprolactam films and their stability at elevated temperatures.

The gaseous products of thermal degradation of polyamide films, including carbon oxides, water, ε-caprolactam, aldehydes and methanol, have been studied by FTIR and mass spectroscopy. The method of thermogravimetry shows that the fluorine-containing polyamide has a high thermal stability.

Keywords: fluoropolymers, polyamide 6, polyfluorinated alcohols, montmorillonite, thermal stability

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-44-46

Введение

Полимерные композиты на основе полиамида 6 (ПА-6), содержащие в качестве модификаторов поли- и перфторированные соединения (ППФС) характеризуются улучшенным комплексом потребительских свойств [1]. Однако использование микроколичеств данных модификаторов сопряжено с существенными технологическими трудностями их равномерного распределения по объему полимерной матрицы.

Перспективным методом введения малых количеств ППФС является применение высокодисперсных носителей (например, наноглин). В работах [2, 3] было показано влияние полифторированных спиртов $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ ($n = 1-5$), иммобилизованных на монтмориллонитовом носителе или наноглине (НГ), на надмолекулярную структуру аморфно-кристаллических полимеров. Уникальная природа полифторалкильных групп, а также эффект анизотропии формы частиц НГ совокупно обеспечили возрастание механических свойств, гидролитической устойчивости, термо-, огне-, свето- и износостойкости, а также барьерных свойств полученных фторсодержащих полимерных композитов.

Цель настоящей работы – выяснение роли 1,1,9-тригидроперфторонанола-1 ($n = 4$), иммобилизованного на НГ, в формировании надмолекулярной структуры ПА-6 и влияние этого модификатора на термическую стабильность полученных фторсодержащих композиционных пленок.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы применяли порошок ПА-6 с размером частиц не более 200 мкм (ОАО «Гродно Азот», Республика Беларусь, ТУ РБ 500048054.009–2001) и относительной вязкостью $3,33 \pm 0,03$, полученный криогенным измельчением гранулированного продукта. Сушку ПА-6 проводили в конвекционной печи Snol 58/350 при температуре 90°C до содержания остаточной влаги 0,01% масс., которую определяли при помощи влагомера AGS50.

Используемый фторсодержащий модификатор представлял собой порошок в виде смеси трех основных фракций: 50–100 нм – 10% масс., менее 1 мкм – 80% масс., менее 10 мкм – 10% масс. Содержание полифторированного спирта в глине составляло 40,0% масс. Органоминеральный комплекс 1,1,9-тригидроперфторонанола-1 и монтмориллонита получали по методике [4].

Полимерные композиты готовили путем предварительного сухого смешения в течение 0,5 ч навесок ПА-6 и фторсодержащего модификатора в шаровой мельнице BLM-2 с последующей экструзией с помощью одношnekового компьютеризированного экструдографа Haake Rheocord 9000 (Германия). Температуры по зонам материального цилиндра составляли: 1 зона – 220°C; 2 зона – 230°C; 3 зона – 240°C; 4 зона (головка) – 250°C. Смешение проходило при постоянной скорости вращения шнека 80 об·мин⁻¹ в течение 7 мин. Полученный жгут затем гранулировали. Из гра-

нулята экструдировали пленки толщиной ~ 150 мкм при помощи щелевой головки и каландров. Содержание фторсодержащего модификатора в полiamидных образцах составляло 0,5% масс.

Надмолекулярную структуру неориентированных полiamидных пленок изучали на сканирующем электронном двухлучевом микроскопе Versa 3D и атомно-силовом микроскопе Solver PRO с последующей количественной обработкой в программном комплексе Nova.

Дифрактограммы образцов регистрировали на автоматизированном дифрактометре Bruker D8 Advance в геометрии «на просвет». Параметры съемки: излучение CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), Ni-фильтр, ошибка в измерении углов дифракции не превышала 0,02°. Обработку экспериментальных дифрактограмм осуществляли в программе Diffrac.Eva и Topas.

Термические испытания полимеров проводили на синхронных термоанализаторах Netzsch STA 449F3, совмещенном с ИК-Фурье спектрометром (Bruker), и Netzsch STA 449 C Jupiter, соединенном с квадрупольным масс-спектрометром (QMS 403C Aeolos), позволяющих осуществлять анализ газообразных продуктов разложения. Масса исследуемых образцов составляла 34–36 мг при скорости их нагрева, равной $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

Одним из направлений исследований в области термически стабильных материалов является установление взаимосвязи между термостойкостью полимера и его структурой (полиморфизм, степень кристалличности). Анализ публикаций свидетельствует о заметном изменении надмолекулярной структуры и термической стабильности ПА-6, при введении как поли- и перфторированных соединений [1, 5], так и монтмориллонита [6–8].

ПА-6 относится к числу легко кристаллизующихся гетероцепных термопластичных полимеров. Так, для него характерно несколько кристаллических форм (фаз): α -форма с плоской растянутой конформацией цепей типа «зиг-заг» и γ -форма, которая может быть представлена как структурой с водородно связанными $\sim \text{C=O} \cdots \text{H-N} \sim$ макромолекулами, лежащими в слоях, составленных из параллельных цепей («слоевое» строение), так и структурой, все цепи которой в пределах кристаллической области являются параллельными, а водородные связи образуют пространственную сетку («сетчатое» строение) [2, 3]. Как видно из табл. 1, наполнение ПА-6 фторсодержащей НГ способствует изменению фазового состава полимера и перераспределению доли α - (моноклинной) и γ -полиморфных (псевдогексагональной) форм.

Таблица 1. Фазовый состав полимерных пленок по результатам профильного анализа дифрактограмм.

Образец полiamida	Содержание, %	
	α -фаза*	γ -фаза**
Исходный	40	31
Фторсодержащий композиционный	47	45

Примечание. Расчет по рефлексам (индекс): * $2\theta = 20,10^{\circ}$ (200), $24,03^{\circ}$ (002) и $24,70^{\circ}$ (202); ** $22,00^{\circ}$.

Таблица 2. Количественная оценка морфологических характеристик поверхности полимерных пленок по данным атомно-силовой микроскопии.

Образец полiamida	Средний диаметр сферолитов, нм	Высота сферолитов, нм
Исходный	9100	860–1800
Фторсодержащий композиционный	2800	85–640

Таблица 3. Результаты термической деструкции (термостатирование при 350°C в течение 2,5 ч, среда – аргон) полимерных пленок.

Образец полiamida	Потеря по массе Δm_1 до температуры изотермы, %	Наличие пика на первой производной ТГ сигнала ДТГ, $^{\circ}\text{C}$	Потеря по массе Δm_2 при выдержке 2,5 ч, %
Исходный	1,16	115,70	34
Фторсодержащий композиционный	0,14	–	27

Методом дифракции на малых углах установлено исчезновение базального малоуглового рефлекса $d_{001} = 1,25 \text{ nm}$, свидетельству-

ющее о дезинтеграции слоистой структуры фторсодержащей НГ и диспергировании ее наночастиц с иммобилизованным полифторированым спиртом в объеме полiamидной матрицы с формированием эксфолиированного композита.

Морфология пленок была исследована методами электронной и атомно-силовой микроскопии. На микрофотографиях исходного ПА-6 отчетливо регистрируются сферолитные структуры, состоящие из фибрилл с толщиной в горизонтальной плоскости порядка 10–100 нм, а во фронтальной – 1–30 нм (рис. 1).

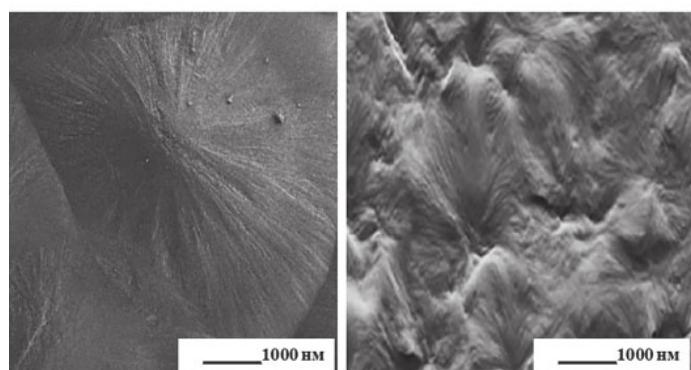


Рис. 1. Надмолекулярная структура полiamидных пленок по данным электронной микроскопии: (а) – исходная, (б) – фторсодержащая композиционная.

При введении 1,1,9-тригидроперфторонанола-1, иммобилизованного на НГ, наблюдается реорганизация структуры поверхности полимера – диаметр сферолитов уменьшается, снижается их высота, а сами сферолиты становятся менее совершенными и более плоскими (табл. 2). Наряду со сферолитами обнаруживаются также глобулярные образования диаметром 60–110 нм.

Совокупность изменений в надмолекулярной структуре фторсодержащего композиционного ПА-6 приводит к повышению его термической стабильности (табл. 3, рис. 2), что обусловлено усложненной диффузией летучих продуктов деструкции через «лабиринтный» путь эксфолиированных частиц НГ, обеспечивающих более эффективное рассеяние тепла, а также возможным участием электрофильных $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ радикалов, реагирующих с макрорадикалами, образующимися при термическом распаде полимерных цепей, приводя к обрыву радикальных процессов [2].

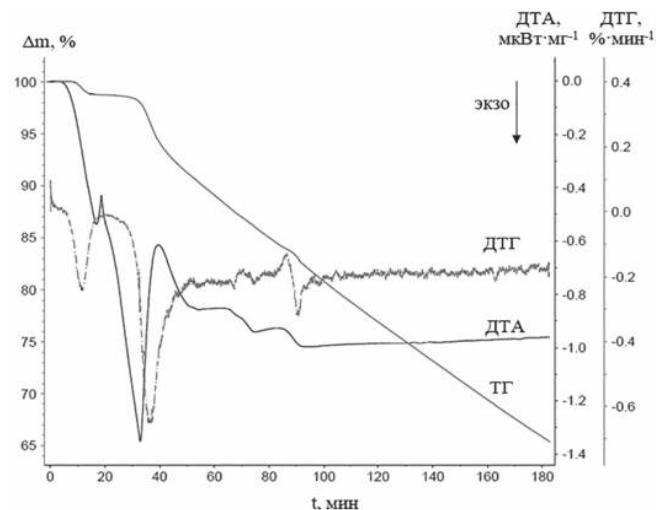


Рис. 2. Термический анализ исходной полiamидной пленки. Термостатирование при 350°C в течение 2,5 ч (среда – аргон). Δm – потеря массы образца, t – время деструкции.

Результаты термического анализа полимеров показали, что для исходной пленки ПА-6 до температуры выдержки характерна потеря массы 1,16 %. На кривой ДТГ присутствуют два пика: первый ($115,7^{\circ}\text{C}$) на 12-й минуте испытаний обусловлен десорбцией воды с поверхности образца, а второй ($365,5^{\circ}\text{C}$) на 37-й минуте – началом процесса термической деструкции. Для фторсодержащего композиционного ПА-6 до температуры выдержки характерна существенно меньшая потеря по массе 0,14%, что связано с гидрофобизирующим характером используемого 1,1,9-тригидроперфторонанола-1, иммобилизованного на НГ.

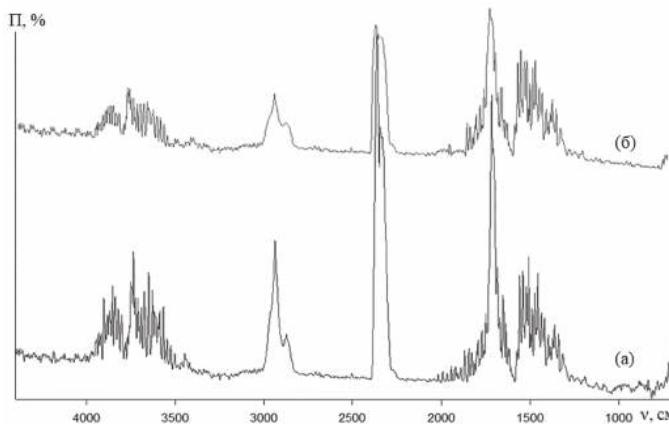


Рис. 3. ИК-Фурье спектры газообразных продуктов термической деструкции полиамидных пленок: (а) – исходная, (б) – фторсодержащая композиционная. Термостатирование при 350°C, время нагрева 33 мин (среда – аргон). II – поглощение, ν – волновое число.

Совместное использование методов ИК- и масс-спектроскопии позволило осуществить анализ газообразных продуктов деструкции полимерных пленок при повышенных температурах. В ИК-Фурье спектрах идентифицируются интенсивные полосы поглощения воды (широкая полоса $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3500–4000 cm^{-1}) и диоксида углерода ($\nu = 2350$ – 2364 cm^{-1}) (рис. 3). Линии очень слабой интенсивности $\nu = 2010$ – 2102 cm^{-1} относятся к монооксиду углерода.

Особо следует отметить характеристические полосы поглощения $\nu_s(\text{N}-\text{H})$ 3170–3210 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{H})$ 2874–2965 cm^{-1} , амид I $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1640 cm^{-1} и $\nu(\text{C}-\text{N})$ 1425 cm^{-1} , соответствующие ϵ -капролактаму, образующемуся в результате процесса деполимеризации ПА-6 при повышенных температурах. Колебания с максимумом при 1719 cm^{-1} могут быть также отнесены к $\nu(\text{C}=\text{O})$ ацетальдегида и формальдегида. В целом, ИК-Фурье спектры газообразных продуктов термодеструкции пленок ПА-6, как исходной, так и фторсодержащей композиционной, схожи, однако для модифицированного полимера наблюдается заметное ослабление относительной интенсивности указанных полос поглощения.

Данные проведенного качественного масс-спектрального анализа хорошо согласуются с данными ИК-Фурье спектроскопии по компонентному составу газовой смеси. Так, в процессе динамического нагревания исходного полимера в воздушной среде до 270°C в масс-спектре идентифицируются оксиды углерода и карбонильные соединения: $m/z = 14, 16, 18, 20, 28, 32, 34, 36, 40$ и 44 с относительной интенсивностью $I_{\text{отн}} = 100\%$, а также $m/z = 10$ ($I_{\text{отн}} = 3,11\%$), $m/z = 13$ ($I_{\text{отн}} = 1,24\%$), $m/z = 25$ ($I_{\text{отн}} = 1,24\%$), $m/z = 30$ ($I_{\text{отн}} = 1,24\%$), $m/z = 38$ ($I_{\text{отн}} = 4,97\%$), $m/z = 39$ ($I_{\text{отн}} = 1,24\%$) и $m/z = 43$ ($I_{\text{отн}} = 3,11\%$). При изотермических испытаниях (среда – воздух) фторсодержащих композиционных пленок при 280°C в течение 3 ч $I_{\text{отн}} = 100\%$ регистрируются вода ($m/z = 18$), метанол ($m/z = 32$), монооксид ($m/z = 28$) и диоксид ($m/z = 44$) углерода.

Заключение

1. Получены фторсодержащие полимерные композиции на основе полиамида-6 и монтмориллонита, модифицированного 1,1,9-тригидроперфторонаанолом-1, с более высокой стойкостью (по сравнению с исходным полимером) в условиях термической и термоокислительной деструкции.

2. Установлено, что в полиамидной матрице происходит эксполиация частиц фторсодержащей органоглины и формирование эксполированного композита, что способствует перераспределению α - и γ -полиморфных форм и уменьшению размеров сферолитных структур.

Благодарность. Авторы выражают благодарность канд. техн. наук, научному сотруднику лаборатории химии полимеров Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (г. Улан-Удэ) О.Ж. Аюровой за помощь в проведении и обсуждении результатов термических испытаний полимерных образцов.

Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/4.6.

Литература

- Модификация поликарбоамида 1,1,5-тригидроперфторпентанолом / И.А. Новаков, Н.А. Сторожакова, А.П. Краснов, В.Б. Иванов, В.В. Приймак // Высокомолекулярные соединения. Серия А и Серия Б. – 2005. – Т. 47, № 12. – С. 2186–2190.
- Взаимосвязь морфологии и горючести фторсодержащих полиамидных композитов / С.В. Кудашев, А.М. Валенков, В.М. Шаповалов, В.Н. Аристова, А.И. Богданов, В.Ф. Желтобрюхов // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, № 8. – С. 1089–1095.
- Трибологические характеристики фторсодержащих нанокомпозитов поли- ϵ -капролактам – органомонтмориллонит / С.В. Кудашев, Я.В. Зубавичус, А.П. Краснов, Н.А. Рахимова, И.А. Новаков // Трение и износ. – 2013. – Т. 34, № 5. – С. 524–529.
- Рахимова Н.А. Органофильтрация Na^+ -монтмориллонита полифторированными спиртами / Н.А. Рахимова, С.В. Кудашев // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, вып. 11. – С. 1905–1910.
- Влияние 1,1,5-тригидроперфторпентанола и композиций на его основе на структуру ориентированных поликарбоамидных волокон / И.А. Новаков, Н.А. Рахимова, Я.В. Зубавичус, А.П. Краснов // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, вып. 1. – С. 160–164.
- Mai Y. Polymer nanocomposites / ed. Y. Mai, Z. Yu – Cambridge: Woodhead, 2006. 594 p.
- Utracki L. A. Clay-Containing Nanocomposites V. 1, 2. Rapra Technology Limited, UK, 2004.
- Ломакин С. М. Полимерные нанокомпозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов / С. М. Ломакин, Г. Е. Заикова // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2005. – Т. 47, № 1. – С. 104–120.