

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ**

На правах рукописи
УДК 541.64.620.18

Аширбекова Сапура Уббиниязовна

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-
НАПОЛНЕННОГО НАНОКОМПОЗИТА ПОЛИАМИДА-6
С МОНТМОРИЛЛОНИТОМ**

01.04.19 – Физика полимеров

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ташкент – 2010

Работа выполнена в Институте химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан.

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор
Ашурев Нигмат Рустамович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор **Абдурахманов Умарбек**

доктор физико-математических наук
Холмуминов Абдулфатто Ахатович

Ведущая организация

Государственное унитарное предприятие
«Фан ва тараккиёт» при Ташкентском
государственном техническом
университете

Защита состоится «18» июня 2010 г. в 14⁰⁰ часов на заседании специализированного совета ДК 015.24.01 при Институте химии и физики полимеров АН РУз по адресу: 100128, г. Ташкент, ул. А. Кадыри 7б, телефон: (998-71) 241-85-94, факс: (998-71) 244-26-61, e-mail: carbon@uzsci.net

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии и физики полимеров АН РУз

Автореферат разослан «15» мая 2010 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат химических наук

Усманова М.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. В последнее время особое внимание исследователей в области науки о полимерах связано с развитием нанотехнологии, т.е. разработкой методов полученияnanoструктурных полимерных материалов. В равной мере это относится к полимерным смесям и наполненным полимерам, в которых размеры частиц дисперсной фазы составляют десятки и сотни нанометров.

В этом аспекте значительный интерес представляют нанокомпозиты на основе термопластов и слоистых силикатов (монтмориллонит, вермикулит, гекторит и др.). Введение незначительного количества слоистого силиката (3-5 весовых %) в полимеры приводит к существенному увеличению модуля упругости, деформационной теплостойкости, барьерных свойств (проницаемости малых молекул, термостабильности) и огнестойкости композиционных материалов.

Актуальность создания таких материалов не вызывает сомнений, поскольку, именно полимерные композитные материалы с широким набором характеристик или с контролируемыми заданными свойствами широко и успешно используются в различных отраслях промышленности как заменители традиционных материалов.

Степень изученности проблемы. В получении nanoструктурных композиционных полимерных материалов основной целью разработчиков является достижение высокого уровня интеркаляции макромолекул в межслоевое пространство слоистого силиката и эксфолиации последних до индивидуальных наноразмерных слоев, обеспечивающих рекордные улучшения эксплуатационных свойств.

Фундаментальные аспекты проблемы, в целом, сконцентрированы на модификации слоистого силиката углеводородными длинными цепями моно- и бифункционального характера для ослабления электростатических взаимодействий слоев и расширения межслоевого пространства слоистого силиката, способствующего интеркаляции макромолекул в данное пространство, приводящее в конечном итоге к эксфолиации слоев; достижении высокого уровня межмолекулярных взаимодействий полимерной матрицы с поверхностью слоя монтмориллонита (ММТ) и функциональной группой модификатора; выявление корреляционных зависимостей свойств материала от степени интеркаляции и эксфолиации и механизмов, ответственных за столь существенные повышения тех или иных свойств.

В литературе имеется достаточный материал относительно основных этапов создания нанокомпозитов на основе термопластов, включая и ПА-6 (полиамид-6) с ММТ. Объединяющим эти композиты является способ их создания, практическое большинство их связано с использованием традиционного экструзионного смешения компонентов в расплаве.

Использование метода экструзионного смешения готовых продуктов имеет ряд недостатков, как многоэтапность, высокая энергоемкость, износ оборудования и др.

С этой точки зрения представляет значительный интерес реализация одностадийной технологии получения нанокомпозитов в варианте быстропротекающего процесса анионной активированной полимеризации капролактама (ААПК) в присутствии частиц ММТ и выявление условий контролируемого регулирования формирование нанокомпозитов.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Диссертационная работа выполнена по теме: ЗФ «Научные основы формирования наночастиц и наноструктур в полимерных системах» в соответствии с планом НИР ИХФГ АН РУз, на период 2003-2007гг.

Цель исследования. Основной целью исследования явилось комплексное изучение особенностей и закономерностей формирования нанокомпозитов в процессе полимеризационного наполнения полиамида-6 с монтмориллонитом, выявление взаимосвязи физико-механических свойств с параметрами структурной организации полученных нанокомпозитов и разработка технологической схемы получения нанокомпозитов в варианте ААПК.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение процесса набухания двух типов ММТ (обычный и модифицированный) в расплаве капролактама при варировании условий набухания;
- установление оптимальных условий процесса ААПК в присутствии двух типов ММТ, определяющих картину формирования нанокомпозитов;
- выявление механизма интеркаляции макромолекул полиамида-6 в межслоевое пространство монтмориллонита и эксфолиацию слоев ММТ;
- установление взаимосвязи параметров структурной организации с рядом физико-химических, механических и специальных свойств полученных материалов;
- разработка технологии одностадийного способа получения нанокомпозита и изделий из него по схеме «мономер-готовое изделие».

Объект и предмет исследования. Капролактам, 2,4-толуилидендиизоцианат, монтмориллониты Cloisite Na и модифицированный Cloisite 30B, полиамид-6 и нанокомпозиты полиамида-6 с монтмориллонитами двух типов, полученные полимеризационным наполнением являются объектом и предметом исследования.

Методы исследований. В работе использованы современные экспериментальные и теоретические методы исследования. Инфракрасная (ИК)-спектроскопия, дифференциальный термический анализ, рентгенография, динамическая механическая спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, модельные представления нанокомпозитов.

Гипотеза исследования. Предполагается, что в межслоевом пространстве ММТ протекает процесс анионной активированной полимеризации адсорбированных молекул капролактама в результате которого макромолекулы полиамида-6 будучи интеркалированными в межслоевое пространство ММТ способствуют эксфолиации последних до индивидуальных наноразмерных слоев и их равномерного распределения в полиамидной матрице.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования процесса сорбции капролактама двумя типами монтмориллонита – природный и модифицированный четвертичной солью алкиламмония. Установление особенностей процесса при варьировании условий сорбции;

- впервые предложенную и реализованную схему формирования интеркалированных и частично эксфолиированных нанокомпозитов в процессе анионной активированной полимеризации капролактама в присутствии ММТ;

- корреляционные зависимости параметров структурной организации полученных нанокомпозитов с проницаемостью молекул воды в полимерную матрицу, динамическим модулем упругости, термостабильностью и огнестойкостью;

- механизмы, лежащие в основе проявленияnanoструктурной морфологии, влияющие на свойства материалов, и их подтверждение теоретическими расчетами, основанных на физически обоснованных модельных представлениях нанокомпозитов на основе термопластов со слоистыми силикатами;

- технологию получения нанокомпозитов путем полимеризационного наполнения полиамида-6 с монтмориллонитом, именуемая реакционным инжекционным формированием изделий.

Научная новизна работы:

- впервые установлены особенности процесса сорбции капролактама двумя типами ММТ, а именно образование водородной связи между молекулой капролактама и гидроксильными группами поверхности ММТ;

- впервые реализован метод полимеризационного наполнения при создании нанокомпозитов на основе ПА-6 с монтмориллонитом в варианте ААПК и предложен механизм формирования нанокомпозитов;

- выявлено, что нанокомпозитам при содержании частиц ММТ в пределах 1-7 весовых % присущи свойства, существенно превосходящие аналогичные показатели для исходного полиамида-6, по модулю упругости, проницаемости, термостабильности и огнестойкости;

- использование физически обоснованных модельных представлений нанокомпозитов позволило при сопоставлении расчетных и экспериментальных данных определить параметры структурной организации

нанокомпозитов (анизотропию частиц ММТ, степень интеркаляции и эксфолиации и др.) и эффект их проявления на свойствах материалов;

- впервые предложена технология одностадийного способа получения нанокомпозита и изделий из него по схеме «мономер-готовое изделие» в варианте ААПК.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Выявленные особенности и закономерности формирования нанокомпозитов полиамида-6 с монтмориллонитом и установление корреляции структурно-свойства нанокомпозитов, полученных полимеризационным наполнением, позволяет развить представления в области созданияnanoструктурных полимерных материалов. Механизм создания nanoструктурных полимерных материалов в процессе ААПК, а также использованные в работе теоретические расчеты влияния параметров структурной организации на конечные свойства значительно расширяют представления и возможности усиления физико-механических свойств полимерных материалов. Предложенная технология может быть легко реализована на практике, используя вариант одностадийной технологии реакционного инжекционного формования полимерных материалов по схеме «мономер-готовое изделие».

Реализация результатов. Технологию получения нанокомпозитов ПА-6 с ММТ предложено реализовать на практике, используя реакционное инжекционное формование (RIM - процесс) по схеме «мономер-готовое изделие». Полученные результаты нашли применение при выполнении научно-фундаментальной темы: ЗФ «Научные основы формирования наночастиц и nanoструктур в полимерных системах» (2003-2007 гг.); по данной работе были выполнены выпускные и диссертационные работы бакалавров и магистров ВУЗов.

Апробация работы. Материалы диссертации представлены и обсуждены на следующих международных и республиканских конференциях: «Нанохимия: новые подходы к созданию полимерных систем со специфическими свойствами» (Ташкент, 2003); «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Ташкент, 2004); «Химия и химическая технология» (Казахстан, Алматы, 2004); Республиканская научно-техническая конференция «Новые технологии получения композиционных материалов на основе местного сырья и их применение в производстве» (Ташкент, 2005); 8th European Symposium on Polymer Blenda «Eurofillers 2005» (Belgium, 2005); Международная конференция «Актуальные проблемы химии и физики полимеров» (Ташкент, 2006); Четвертая всероссийская Каргинская конференция «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007г); Республиканская научно-техническая конференция с участием зарубежных ученых «Получение нанокомпозитов, их структура и свойства» (Ташкент, 2007); Региональная центрально-Азиатская международная конференция «Химическая технология» (Ташкент, 2007); 4th International Symposium on nanostructured and functional polymer – based materials and nanocomposites

(Rome, Italy, 2008); Республиканская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки о полимерах:nanoструктурные полимеры» (Ташкент, 2008); Республиканская конференция «Композиционные материалы: структура, свойства и применение (с участием зарубежных ученых) (Ташкент, 2008), а также на семинаре специализированного совета ДК 015.24.01 при ИХФП АН РУз (Ташкент, 2009).

Опубликованность результатов. Основное содержание диссертации изложено в 18 работах, опубликованных в журналах, сборниках трудов и тезисов докладов республиканских и международных симпозиумов, конференций и съездов, из них 5 статей и 13 тезисов докладов, а также 1 заявка на изобретение на выдачу патента РУз (№ IAP 20100128).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка использованной литературы и приложений. Она изложена на 116 страницах машинописного текста, включая 25 рисунков, 10 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 101 наименование.

¹

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность решаемой фундаментальной и научно-технической задачи создания наноструктурных полимерных композитных материалов в рамках физики полимеров. Обоснован выбор объекта, сформулированы цель и задачи исследования, приведена новизна работы, научная и практическая значимость результатов исследований.

Глава 1 включает обзор литературы по основным способам получения нанокомпозитов на основе различных полимерных матриц и слоистых силикатов и их свойства. Также рассмотрены структура монтмориллонита и типы нанокомпозитов на основе полимеров и монтмориллонита. Анализ литературных данных позволил выявить, что метод полимеризационного наполнения полиамида-6 монтмориллонитом в варианте ААПК в литературе не рассматривается, хотя этот метод является не только одноэтапным, но и быстропротекающим процессом, осуществляемый по схеме «мономер-готовое изделие».

В завершении обзора приведено обоснование выбора направления исследований с точки зрения принципиальной возможности использования ожидаемых результатов в прогрессивной одностадийной технологии формования изделий в RIM – процессе.

¹ Автор искренне благодарит заслуженного деятеля науки РУз, академика Рашидову С.Ш. и научного руководителя профессора Ашуррова Н.Р. за научные консультации и внимание при выполнении данной диссертационной работы.

Глава 2 содержит характеристики использованных в работе наполнителей, реагентов. Описаны методика получения нанокомпозитов при ААПК, исследования структуры нанокомпозитов методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, барьерных и термических свойств с использованием методов ДСК, ДМА и ДТА, а также методики определения водопоглощения, дымообразования и горючести.

Глава 3 посвящена результатам исследований процесса синтеза нанокомпозитов полиамида-6 с монтмориллонитом полученные методом ААПК в зависимости от типа монтмориллонита, его содержания в полимерной матрице, концентрации каталитической системы и условии полимеризации, а также структуры и свойств полученных нанокомпозитов.

Для определения влияния монтмориллонита на процесс ААПК предварительно изучена сорбция расплава капролактама (Кл) монтмориллонитами двух типов методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии и рентгенографии.

Наиболее полная картина адсорбции капролактама ММТ получено по данным рентгеноструктурного анализа суспензии Кл/ММТ (табл. 1).

Таблица 1
Условия адсорбции расплава капролактама двумя типами монтмориллонита при вакуумном и ультразвуковом смешении

ММТ			МММТ		
Условия адсорбции	Время адсорбции, мин.	Базальное расстояние ММТ, d_{001} , Å	Условия адсорбции	Время адсорбции, мин.	Базальное расстояние ММТ d_{001} , Å
Адсорбция под вакуумом	30	18.5	Адсорбция под вакуумом	100	17.7 29.4
	100	17.7		150	17.7
Ультразвуковое диспергирование	1	17.7	Ультразвуковое диспергирование	1	17.7
	2	17.7		2	17.7
				4	17.7

При адсорбции капролактама в вакууме в начале процесса адсорбции базальное расстояние ММТ для NaMMT (Na форма ММТ) достигает 18,5 Å, а для МММТ (модифицированная форма ММТ) – 29,4 Å. Увеличение времени адсорбции в обоих случаях приводит к уменьшению базального расстояния ММТ до 17,7 Å. По-видимому, вода, находящаяся в межплоскостном пространстве ММТ, в виде ассоциатов с капролактамом в начале вакуумирования обеспечивает увеличение базального расстояния ММТ, а при продолжительном вакуумировании, капролактам, внедренный в

межслоевое пространство ММТ вытесняет эти ассоциаты в реакционную массу, что, вероятно, уменьшает базальное расстояние до 17,7 Å. В связи с тем, что на процесс ААПК негативно сказывается присутствие даже следов влаги в реакционной среде, реакционную среду предварительно вакуумировали при 100 °C.

Исследован процесс полимеризации капролактама при варьировании концентрации каталитической системы и глины (табл. 2). Приращение базального расстояния в глине рассчитывали из дифрактограмм синтезированных композитов.

Таблица 2
Влияние условий полимеризации на базальное расстояние в глине

Тип глины	Соотношение катализатора и активатора, моль %	Обработка суспензии ультразвуком, мин	Содержание глины в композите, %	Базальное расстояние, Å ММТ	Приращение межслоевого расстояния, Å
MMT	0.7/0.7	-	5	18.5	8,9
MMT	0.7/0.7	-	7.5	18.5	8,9
MMT	2.1/0.7	-	10	18.0	8,4
MMT	1.5/1.4	-	5	18.2	8,6
MMT	1.0/0.7	-	5	18.9	9,3
MMT	0.7/1.4	-	5	18.9	9,3
MMT	0.7/2.0	-	5	18.2	8,6
MMMT	1.5/1.5	-	3	19.6	10,0
MMMT	2.0/2.0	-	5	20.5	10,9
MMMT	1/1	3	1	22.0	12,4
MMMT	1/1	3	3	22.0	12,4

Из данных рентгеноструктурного анализа, в целом, приращение межплоскостного расстояния ММТ в композите равна 8-12 Å, что соответствует смещению характерного пика ММТ к малым углам, а также в совокупности с этим уменьшение интенсивности и расширение этого пика свидетельствуют о формировании частично интеркалированного и эксфолиированного нанокомпозита (рис. 1).

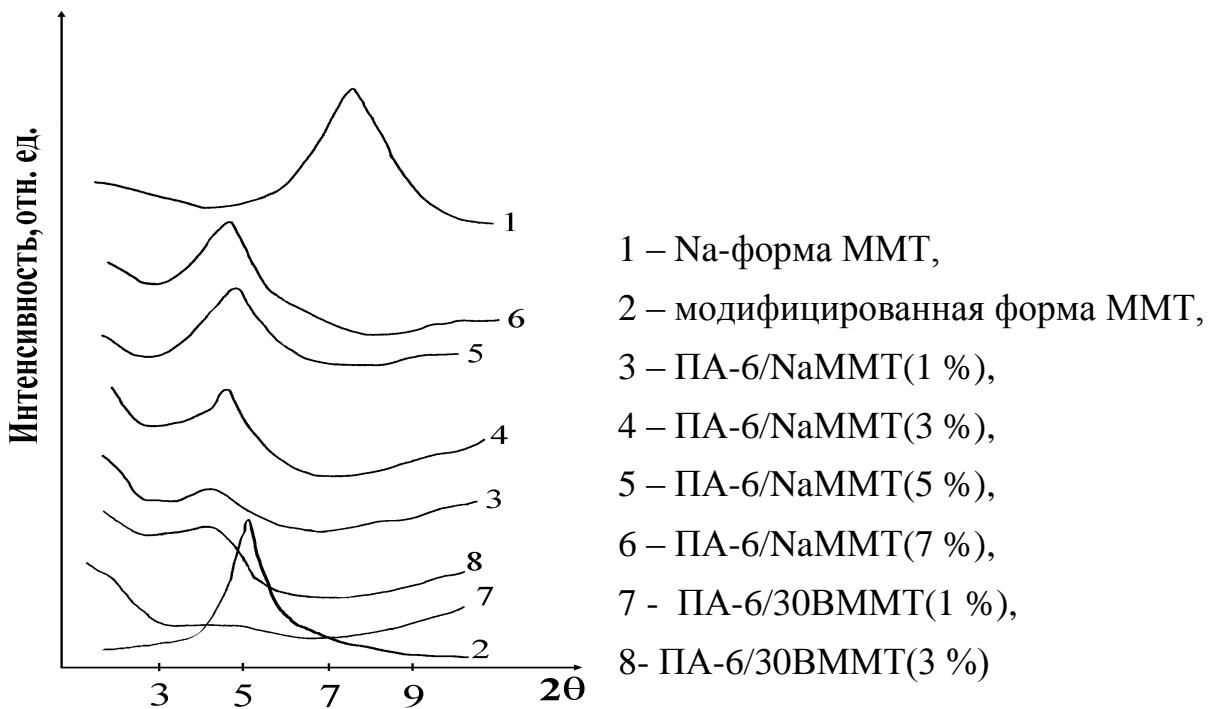


Рис. 1. Дифрактограммы ММТ и нанокомпозитов на основе ПА-6 с монтмориллонитом

Из выявленного следует, что механизмы формирования нанокомпозитов с использованием двух типов глин не отличаются между собой и состоят из трех стадий (рис. 2): сорбция капролактама ММТ за счет образования водородных связей мономера с поверхностью (НОКл), удаление воды при вакуумировании из межслоевого пространства ММТ и полимеризации, как в межплоскостном пространстве ММТ (НОПКА), так и в объеме в присутствии катализитической системы.

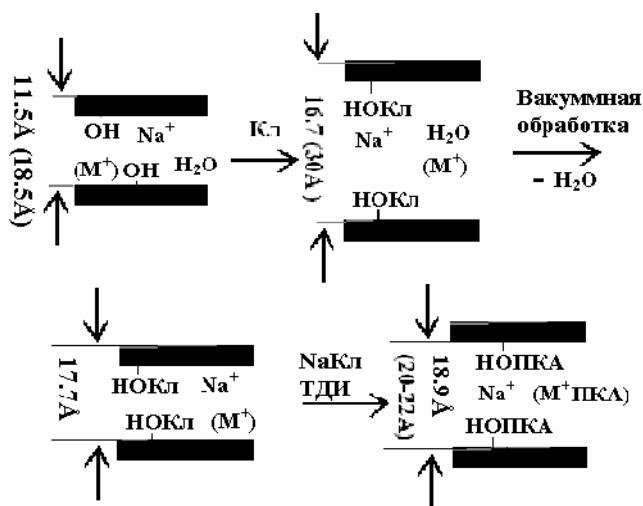


Рис. 2. Механизм формирования нанокомпозитов

Интересно проследить картину релаксационного поведения исследуемых образцов. Как правило, релаксационные спектры дают важную информацию относительно молекулярных подвижностей различного масштаба по температурной шкале. Из релаксационных спектров (рис. 3), синтезированных образцов ПА-6 и нанокомпозитов на его основе с ММТ выявлено, что β -переход обусловленный размораживанием молекулярной подвижности неводородно-связанных макроцепей ПА-6 практически не претерпевает изменении по температуре ($58\text{-}59^{\circ}\text{C}$). В то время, как для α -перехода, связанного с сегментальной подвижностью макромолекул полиамидной матрицы, наблюдаются существенные изменения.

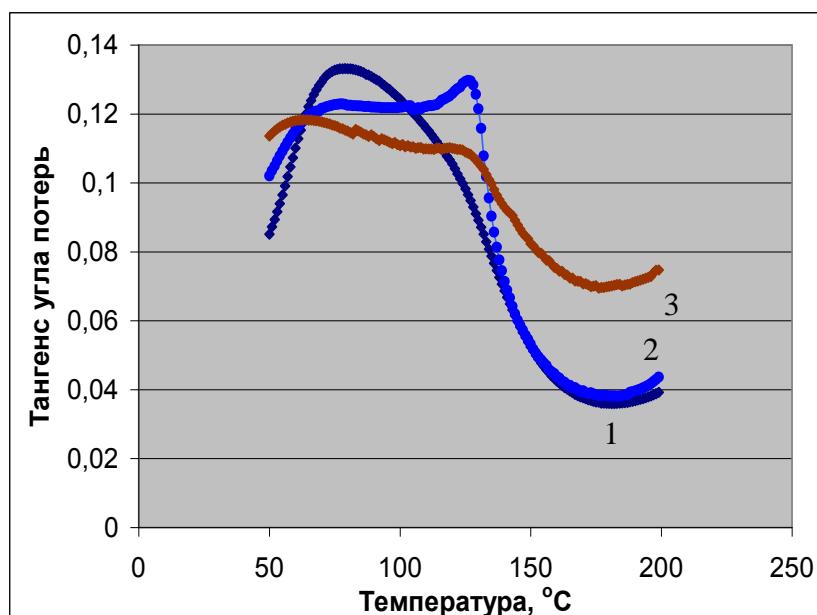


Рис. 3. Релаксационные спектры полиамида-6 (1) и его нанокомпозитов полиамида-6 с МММТ: (2) - с МММТ 1 вес %, (3) - с МММТ 3 вес %

Для нанокомпозитов ПА-6/ММТ по мере увеличения концентрации ММТ температура стеклования смещается в сторону низких температур из-за аморфизации полиамидной матрицы. В общем случае, для композиции ПА-6/ММТ наблюдается кроме основного пика соответствующего α -переходу в области высоких температур, дополнительный пик, который свидетельствует о взаимодействии макромолекул ПА-6 с поверхностью ММТ. Наиболее ярко это проявляется для композитов с модифицированным ММТ.

К числу основных недостатков, присущих алифатическим полиамидам относятся высокое влагопоглощение, приводящее к снижению температуры стеклования, модуля упругости и прочностных характеристик. Известно, что наполнитель, введенный в полимерную матрицу, приводит к снижению проницаемости молекул воды через полимер. При этом, естественно, данный

эффект зависит от типа и концентрации наполнителя, формы и ориентации его частиц. Снижение проницаемости в таких системах обусловлено увеличением диффузационного пути молекул воды и уменьшением площади поперечного сечения матрицы, доступной для диффузии.

Учитывая эти факторы, Нильсен предложил модель, в соответствии с которой относительная проницаемость адекватно описывает эксперимент и в прикладном аспекте содействует выбору оптимальной методики формования композитов:

$$P_k/P_n = V_n/(1 + (L/2W)V_n)$$

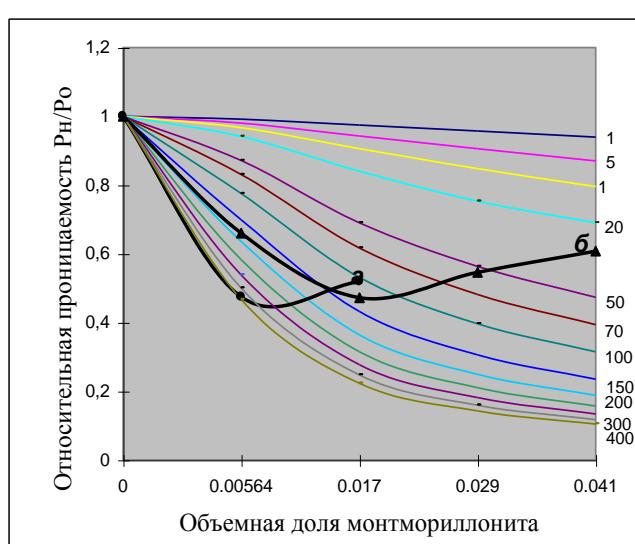
где P_k и P_n – проницаемость композита и ненаполненного полимера; V_n, V_h – объемные доли ПА-6 и ММТ; r – фактор искривления пути выражается следующим образом:

$$r = 1 + (L/2W)V_n$$

где L и W – длина и толщина частиц ММТ, соответственно.

Проведены теоретические расчеты относительной проницаемости малых молекул в объем поламида матрицы при варьировании коэффициента анизотропии частиц ММТ (на рис. 4, сплошные линии).

Как видно из рис. 4 проницаемость существенно зависит от формы частиц наполнителя. Кубики, в равной степени, как и сферы, имеющие коэффициент анизотропии частиц L/W равный единице, по эффективности заметно уступают пластинкам, ориентированным параллельно плоскости.



Сплошные линии – расчетные кривые, линия (а) – для нанокомпозита с МММТ, (б) – для нанокомпозита с Na-формой ММТ

Рис. 4. Влияние коэффициента анизотропии частиц ММТ и его концентрации на относительную проницаемость

Там же приведены экспериментальные результаты водопоглощения полученных образцов от объемной доли частиц монтмориллонита при использовании МММТ (кривая а) и NaMMT (кривая б). И в том и в другом случае концентрационная зависимость водопоглощения носит экстремальный характер, до определенных концентраций поглощение молекул воды уменьшается, затем наблюдается ее повышение.

Сравнение экспериментальных результатов с теоретическими расчетными кривыми дает основание предположить об изменении в процессе получения нанокомпозитов коэффициента анизотропии (L/W) частиц ММТ. Отличительной чертой нанокомпозитов является степень сохранения модуля упругости при повышенных температурах. С этой точки зрения нами проведены сравнения динамического модуля упругости образцов при трех температурах 25°C , 50°C и 100°C . Эти данные приведены в табл. 3 в виде отношения модулей упругости композита к модулю упругости не наполненного полиамида-6.

Таблица 3

Влияние содержания ММТ и температуры на динамический модуль упругости нанокомпозитов

Тип и содержание ММТ в нанокомпозитах	Отношение модулей нанокомпозита к ПА-6		
	25°C	50°C	100°C
NaMMT, 1 вес %	1,01	1,1	1,045
NaMMT, 3 вес %	1,095	1,255	1,3
NaMMT, 5 вес %	1,15	1,28	1,3
NaMMT, 7 вес %	1,2	1,43	1,36
МММТ, 1 вес %	1,07	1,3	1,17
МММТ, 3 вес %	1,09	1,42	1,19

Данные свидетельствуют о том, что у ненаполненного полиамида-6 динамика падения модуля упругости по температуре превышает подобное, присущее композитам. Оценку этого эффекта можно произвести с привлечением модельных представлений Халпина и Сяо, Гудзя.

Уравнение предложенное Халпином и Сяо записывается следующим образом:

$$\frac{G_k'}{G_m'} = \frac{1+XY\phi_m}{1-X\psi\phi_m} \quad X = K_E - 1, \quad K_E = L/D$$

$$Y = \frac{\left(\frac{G'}{G_m'}\right) - 1}{\left(\frac{G_H'}{G_m'}\right) + X} \quad \chi = 1 + \left[\frac{1 - \phi_m'}{\phi_m^2} \right] \phi_m$$

где ϕ_m - объемная доля наполнителя при максимально плотной упаковке, равной 0.63, K_E – обобщенный коэффициент Эйнштейна.

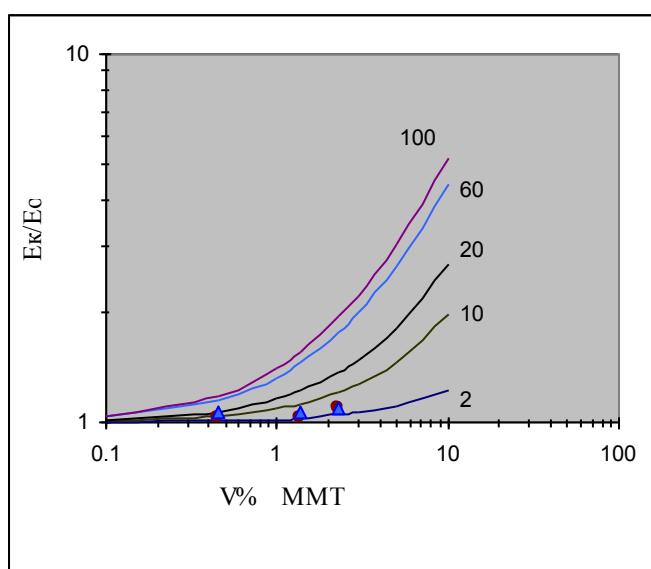
Уравнение Гудзя, также учитывающее анизотропию частиц наполнителя и ее влияние на модуль Юнга композита, представляется:

$$\frac{E_K}{E_M} = 1 + 0.67\Gamma_f\rho_v + 1.62\Gamma_f^2\rho_v^2$$

где Γ_f - коэффициент анизотропии; ρ_v - объемная доля наполнителя.

Особенностью предложенных моделей и соответствующих уравнений для расчета модуля упругости является то, что в них учитывается влияние как концентрационной зависимости монтмориллонита, так и коэффициента анизотропии его частиц на модуль упругости нанокомпозитов.

По вышеуказанным моделям были проведены теоретические расчеты модуля упругости нанокомпозитов при различных коэффициентах анизотропии частиц монтмориллонита и его содержании, которые представлены на рис. 5 и 6.

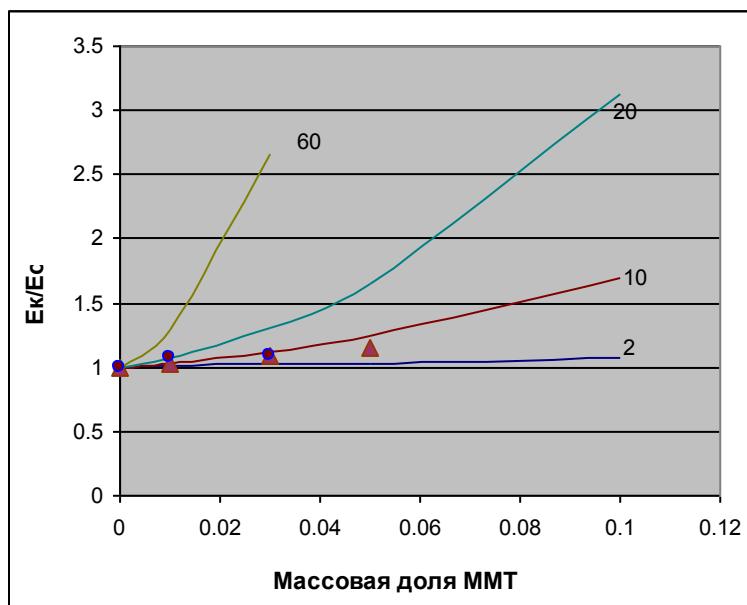


Сплошные линии - расчетные кривые по модели Халпина-Сяо с различными коэффициентами анизотропии; • - при использовании Na-формой ММТ,

▲ - с модифицированным ММТ

Рис. 5. Изменение относительного модуля упругости нанокомпозитов ПА-6/ММТ по модели Халпина-Сяо

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что коэффициент анизотропии частиц ММТ в полученных нанокомпозитах находится в пределах 2÷20, при этом по мере увеличения концентрации ММТ коэффициент анизотропии частиц ММТ снижается, что находится в согласии с литературными данными.



Сплошные линии расчетные кривые динамического модуля упругости по уравнению Гудзя с различными коэффициентами анизотропии; ▲ - при использовании Na-формой ММТ; ● - с модифицированным ММТ

Рис.6. Изменение модуля упругости нанокомпозитов ПА-6/ММТ по модели Гудзя

Следует отметить, что теоретические расчеты по модели Мори-Танака лучше всего соответствуют экспериментальным данным и позволяют предсказать модуль упругости нанокомпозита не только в зависимости от степени эксфолиации слоев слоистого силиката, но также от коэффициента анизотропии частиц наполнителя, включая и интеркалированные кластеры, от межплоскостного расстояния ММТ, модуля полимерной матрицы и наполнителя. Нами проведены теоретические расчеты с привлечением моделей Мори-Танака, Рейсса и Войта:

$$C^{(M-T)} = C_I + V_2 \{ (C_2 - C_I) A \}$$

$$C^{(Voigt)} = V_I C_I + V_2 \{ C_2 \}$$

$$C^{(Reuss)} = [V_I C_I + V_2 \{ C_2 \}]^{-1}$$

где C_I и C_2 – модуль упругости полимера и слоистого силиката, V_I и V_2 – объемная доля полимерной матрицы и слоистого силиката соответственно.

Как видно, модель Мори-Танака достаточно адекватно описывает эксперимент (рис.7). Степень эксфолиации ММТ в исследованном концентрационном интервале ММТ 0-7 вес % варьирует в пределах 10-20 %, что согласуется с данными по относительной проницаемости молекул воды в изученных нанокомпозитах. Следует отметить, что при малых концентрациях модифицированный ММТ способствует формированию нанокомпозита с высокой степенью эксфолиации, т.е. более 30-40 %.

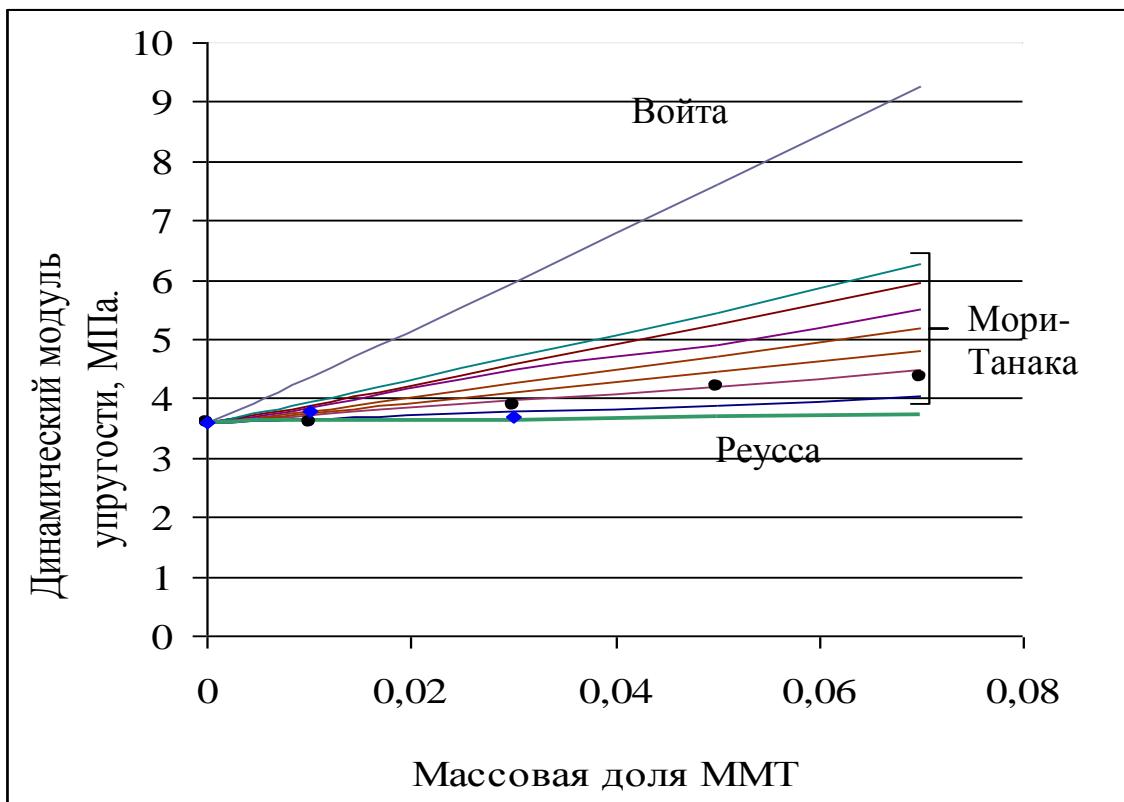
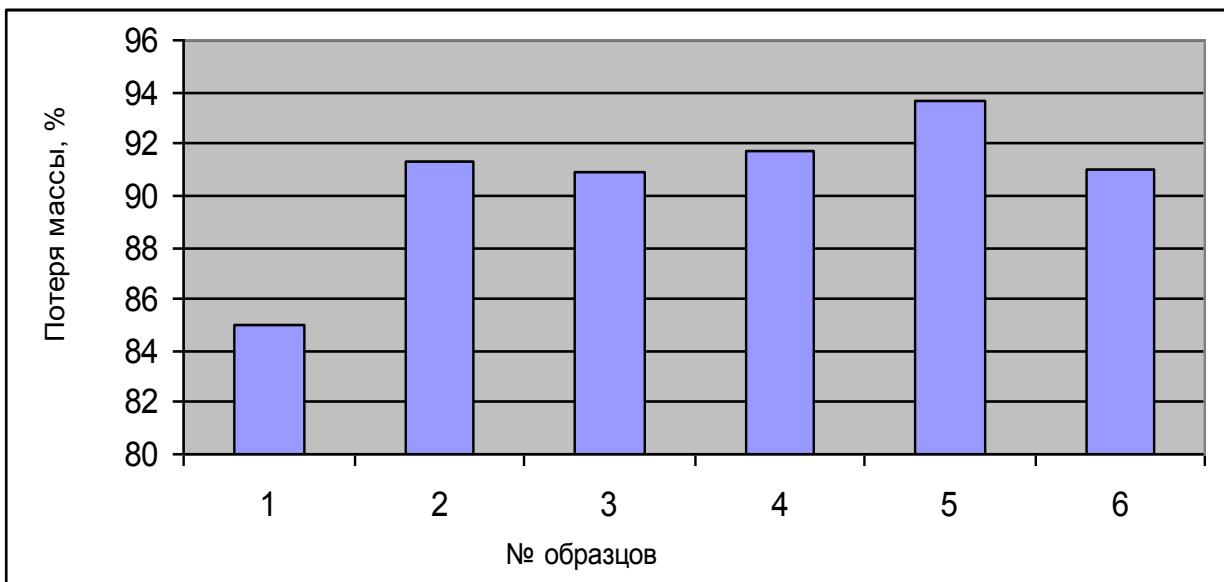


Рис. 7. Экспериментальные точки и теоретические расчеты динамического модуля упругости в зависимости от массовой доли ММТ при различных степенях эксфолиации

Испытание синтезированных образцов на термостабильность показали улучшение этой характеристики так же как в случае проницаемости. Так же были проведены исследования горючести синтезированных нанокомпозитов. Полученные результаты и наблюдения за процессом горения подтверждают, что горючесть нанокомпозиций полиамида-6 с ММТ снижается (рис.8). Вероятно, образование изолирующего слоя из частиц ММТ в виде интеркалированных и эксфолиированных фрагментов является основным фактором снижения горючести этих материалов и механизм формирования этого слоя можно объяснить двумя способами. Первый, возникновение слоя происходит из-за сгорания полимера, после которого остаются слои монтмориллонита, способные к агломерации. Второй механизм заключается в транспорте частиц глины из объема полимерной матрицы на поверхность во время сгорания, за счет образования пузырьков, которые захватывают

частицы глины и выводят на поверхность образца, что приводит к образованию защитного слоя.



1 – ПА-6; 2 –ПА-6/3 % 30ВММТ; 3 - ПА-6/1 % NaMMT; 4 – ПА-6/3 % NaMMT; 5- ПА-6/1 % 30ВММТ; 6- ПА-6/1 % 30ВММТ (обработанный УЗВ)

Рис. 8. Потеря массы образцов при возгорании в течении 60 с.

Проведенные исследования показали принципиальную возможность создания нанокомпозитов (частично интеркалированные и эксфолиированные), используя прогрессивную технологию полимеризационного наполнения. Полученные композиции, по сравнению с чистым полиамида-6, обладают значительно усиленными свойствами по модулю упругости, проницаемости, термостабильности и огнестойкости. Сопоставление экспериментальных данных с теоретическими расчетами по модулю упругости показали, что в использованном концентрационном интервале ММТ от 1 до 7 вес % степень эксфолиации слоев ММТ достигает 1-40 %, коэффициент анизотропии частиц ММТ колеблется от 1 до 20, которые обеспечивают усиление эксплуатационных характеристик композитов.

По результатам проведенных исследований предложена технология получения нанокомпозитов полиамида-6 с монтмориллонитом по двухреакторной схеме, включающая следующие этапы:

1. Подготовка сырья.
2. Загрузка сырья и подготовка компонентов I и II.
3. Вывод установки на режим (T_o).
4. Смешение компонентов I и II и литье реакционной смеси в форму.
5. Формование изделия, выдержка образца и охлаждение (T_ϕ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые предложен механизм формирования нанокомпозита в процессе ААПК, включающий 3 этапа: диффузия ε-капролактама в межслоевое пространство; взаимодействие его со свободными ОН-группами поверхности слоев и полимеризация ε-капролактама в межслоевом пространстве и в объеме.
2. Выявлена принципиальная возможность формирования частично интеркалированных и эксфолиированных нанокомпозитов. Предложенный способ формирования композитов в исследованном интервале концентрации ММТ позволяет получить нанокомпозиты со степенью эксфолиации слоистого силиката до 40%, причем для модифицированных ММТ присущи более высокие степени эксфолиации. Для коэффициента анизотропии частиц наполнителя достигнуты показатели до 20, при этом расчеты показали, что в этом случае желательны структуры подобные интеркалированным кластерам.
3. Оценка динамического модуля упругости в широком температурном интервале и сравнение их с расчетными данными с учетом структурных параметров трехфазного модельного представления нанокомпозитов позволили установить эффект усиления динамического модуля упругости, обусловленного такими параметрами структурной организации как степень эксфолиации СС (слоистого силиката), межплоскостного расстояния интеркалированных кластеров, модуля упругости полимерной матрицы и полимера интеркалированного в межслоевое пространство СС.
4. Исследования барьерных свойств полученных нанокомпозитов по проницаемости малых молекул воды, термостабильности и огнестойкости выявили значительные улучшения (в ряде случаев более чем на 100%) этих свойств, которые в соответствии с модельными представлениями обусловлены барьерным эффектом пластинчатых наноразмерных слоев частиц ММТ распределенных в полиамидной матрице.
5. Полученные экспериментальные данные показали принципиальную возможность реализации одностадийной технологии формирования нанокомпозитов в процессе ААПК.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Садыков Ш.Г., Аширбекова С.У, Ашурев Н.Р. Анионная активированная полимеризация капролактама в присутствии монтмориллонита. Исследование структуры нанокомпозита // Международная конференция, «Нанохимия: новые подходы к созданию полимерных систем со специфическими свойствами»: Тез. докл. – Ташкент, 2003. - С. 73.
2. Аширбекова С.У., Кайруллаев А. Нанокомпозиты на основе полиамида-6 и монтмориллонита // Республиканская конференция молодых ученых,

- «Актуальные проблемы науки о полимерах», посвященной 25-летию со дня образования института химии и физики полимеров АН РУз: Тез. докл. – Ташкент, 2004. – С. 9.
3. Аширбекова С.У. Интеркалированные нанокомпозиты на основе полиамида-6 и монтмориллонита // Химия и химическая технология. Международная научно-практическая конференция молодых ученых, посвященной году России в Казахстане: Тез.докл. - Республика Казахстан, Алматы, 2004. - С. 23.
 4. Ashurov N.R., Sadykov Sh. G., Ashirbekova S.U., Usmanova M.M., Nikonorovich G.V., Rashidova S.Sh. The peculiarities of nanocomposite formation on the base of polyamide-6 and montmorillonite in the process of caprolactam polymerization // 8th European Symposium on Polymer Blenda. Eurofillers 2005. Bruges. Belgium, 2005. – Р. 37.
 5. Ашурев Н.Р., Садыков Ш.Г., Аширбекова С.У. «Особенности формирования нанокомпозитов на основе ПА-6 и монтмориллонита» // Республиканская научно-техническая конференция: «Новые технологии получения композиционных материалов на основе местного сырья и их применение в производстве»: Сборник тезисов, Ташкент. - 2005. – С. 23.
 6. Ашурев Н.Р., Садыков Ш.Г., Аширбекова С.У. Особенности формирования нанокомпозитов на основе ПА-6 и монтмориллонита // Композиционные материалы – Ташкент, 2005. - №3. - С. 26-28.
 7. Ашурев Н.Р., Садыков Ш.Г., Аширбекова С.У. Проницаемость нанокомпозитов на основе полиамида-6 и монтмориллонита // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2006. - № 3. - С. 100-102.
 8. Ашурев Н.Р., Садыков Ш.Г., Аширбекова С.У. Нанокомпозиты на основе полиамида-6 и монтмориллонита // Международная конференция «Актуальные проблемы химии и физики полимеров»: Сборник тезисов докладов, Ташкент-2006. – С. 53.
 9. Ашурев Н.Р., Аширбекова С.У., Ортаев А.Е., Садыков Ш.Г., Усманова М.М., Югай С.М. Нанокомпозиты на основе полиамида-6 и монтмориллонита. Полученные методом полимеризационного наполнения. // Четвертая всероссийская Каргинская конференция «Наука о полимерах 21-му веку»: Тез. докл. – Москва, 2007. - С. 8.
 10. Ашурев Н.Р., Аширбекова С.У., Садыков Ш.Г., Сулейманов О.А. Структура и свойства нанокомпозитов на основе полиамида-6 и монтмориллонита // Химическая технология: Сборник тезисов докладов Международной конференции по химической технологии. Региональная Центрально-Азиатская международная конференция по химической технологии. 6-8 июня 2007. - Ташкент, 2007. – С. 121.
 11. Аширбекова С.У., Садыков Ш.Г., Югай С.М., Ашурев Н.Р. Влияние адсорбции капролактама глинами на формирование нанокомпозита на основе полиамида-6 и монтмориллонита // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2007. - №3. – С. 12-17.

12. Аширбекова С.У., Садыков Ш.Г., Ашурев Н.Р. Особенности формирования нанокомпозитов на основе ПА-6 и монтмориллонита // Получение нанокомпозитов, их структура и свойства: Тез. докл. Республиканской научно-технической конференции с участием зарубежных ученых, 5-6 июля 2007. – Ташкент, 2007. - С. 204.
13. Ashurov N.R., Sadykov Sh.G., Usmanova M.M., Ashirbekova S.U. About correlation between structural parameters, resiliency module and water absorbance of the polyamide-6 nanocomposites with the modified montmorillonite // 4th International Symposium on nanostructured and functional polymer-based materials and nanocomposites. Poster Sessions B 25. April 16-18, 2008. - Rome, Italy, 2008. - P. 25.
14. Ашурев Н.Р., Садыков Ш.Г., Усманова М.М., Аширбекова С.У. Особенности корреляции структуры и свойств в нанокомпозитах на основе полиамида-6 и монтмориллонита // Композиционные материалы: структура, свойства и применение: Тез. докл. Республиканской научно-технической конференции, 27-28 июня 2008. – Ташкент, 2008. – С.12.
15. Аширбекова С.У., Садыков Ш.Г., Ашурев Н.Р. Нанокомпозит на основе полиамида-6 и монтмориллонита // Актуальные проблемы науки о полимерах:nanoструктурные полимеры: Тез. докл. - Ташкент, 2008.-С. 23.
16. Ашурев Н.Р., Садыков Ш.Г., Усманова М.М., Аширбекова С.У., Рашидова С.Ш. Корреляция структура-свойства нанокомпозитов полиамида-6 с монтмориллонитом // Химический журнал Казахстана. - Алматы, 2008. – №21. - С. 220-226.
17. Аширбекова С.У., Садыков Ш.Г., Ашурев Н.Р. Структура и свойства полимеризационно-наполненного нанокомпозита полиамида-6 с монтмориллонитом // Доклады Академии Наук Республики Узбекистан. – Ташкент, 2009. - №2. – С. 52-55.
18. Аширбекова С.У., Юнусов М.Ю., Ашурев Н.Р. Нанокомпозит полиамида-6 с монтмориллонитом // Актуальные проблемы химии, физики и нанотехнологии полимеров: Тезисы докл. – Ташкент. - 2009. - С. 86-88.
19. Ашурев Н.Р., Садыков Ш.Г., Усманова М.М., Аширбекова С.У. Способ получения полиамидного нанокомпозита // Официальный бюллетень Государственного патентного ведомства РУз., № 4. –С. 14-15. № IAP 20100128.

Техника фанлари номзоди илмий даражасига
талағор Сапура Уббиниязовна Аширбекованинг
01.04.19 – Полимерлар физикаси ихтисослиги бўйича
«Монтмориллонит билан полимеризацион тўлдирилган
полиамид-6 нанокомпозитларининг тузилиши ва хоссалари»
мавзусидаги диссертациясининг
РЕЗЮМЕСИ

Таянч сўзлар: полиамид-6, монтмориллонит, нанокомпозит, қатламли силикат, монтмориллонитнинг базал оралиғи, интеркаляция, экспансион, динамик қайишқоқлик модули, ўтга ва иссиқликка чидамлилик, сув ютувчанлик, тутун ҳосил қилиш.

Тадқиқот объектлари: капролактам, монтмориллонит, полиамид-6, полимеризацион тўлдирилган полиамид-6 ва монтмориллонитли нанокомпозит.

Ишнинг мақсади: полиамид-6 ни монтмориллонит билан полимеризацион тўлдириш жараёнида тузилиш хусусиятини ва қонунини комплекс ўрганиш, нанокомпозитлар структуравий уюшмаларининг параметрлари билан физик-механик хусусиятлари ўзаро боғлиқлигини аниқлаш ва капролактамнинг анионли фаолланган полимерланиши жараёнида нанокомпозитлар олишнинг технологик чизмасини ишлаб чиқишидир.

Тадқиқот методлари: инфрақизил (ИК) спектроскопия, ДТА, рентгенография, ДМА, ДСК.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: илк маротаба полимеризацион тўлдириш билан полиамид-6 ва монтмориллонит асосида нанокомпозитларни олиш капролактамнинг анионли фаолланган полимерланиши жараёнида амалга оширилди, полимерлаш жараёнининг мўътадил шароитлари, нанокомпозитларнинг тузилиш механизми аниқланди, олинган экспериментал маълумотлар модел тушунчалар бўйича назарий хисоблашлар билан солиширилди ва тузилиш параметрлари аниқланди.

Амалий аҳамияти: олинган мўътадил шароитлар, тузилиш-хосса корреляциясиnanoструктурavий полимер материаллар яратиш соҳасида янги тасаввурларнинг шаклланишига имкон беради. Реакцион-инжекцион шаклланувчи илғор технологиясини қўллаб бир босқичли шаклланиш технологиясини амалга ошириш имкони кўрсатилди.

Татбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: иш фундаментал йўналишга эга бўлиб, унда юқори механик хоссаларга ва камайтирилган ёнувчанликка эга бўлган полиамид-6 асосида nanoструктурavий композит яратиш имкони борлиги аниқланди. Ўтга чидамлилик ошганлигини тасдиқловчи ЎзР ИИБ Ёнгин хавфсизлиги олий техник мактабининг ёнувчанликни баҳолаш тажрибалар акти мавжуд.

Құлланиш соҳаси: полиамид-6 ни монтмориллонит билан полимеризацион түлдириш орқали олинган нанокомпозицион материаллар түқимачилик саноатида, ёнувчанлиги пасайтирилган материаллар сифатида электрон чизмалар платаси ва ҳисоблаш машиналари корпусларини ишлаб чықаришда, шунингдек, машиносозликда шестерналар ишлаб чықаришда қўлланиши мумкин.

РЕЗЮМЕ

диссертации Аширбековой Сапуры Уббиниязовны на тему:
«Структура и свойства полимеризационно-наполненного
нанокомпозита полиамида-6 с монтмориллонитом»
на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 01.04.19 – Физика полимеров

Ключевые слова: полиамид-6, монтмориллонит, нанокомпозит, слоистый силикат, базальное расстояние, интеркаляция, эксфолиация, динамический модуль упругости, огнестойкость, термостабильность, водопоглощение, дымообразование.

Объекты исследования: капролактам, монтмориллонит, полиамид-6, полимеризационно-наполненный нанокомпозит полиамида-6 с монтмориллонитом.

Цель работы: комплексное изучение особенностей и закономерностей формирования нанокомпозита в процессе полимеризационного наполнения полиамида-6 с монтмориллонитом, выявление взаимосвязи физико-механических свойств с параметрами структурной организации и разработка технологической схемы получения нанокомпозитов в варианте анионной активированной полимеризации капролактама.

Методы исследования: инфракрасная (ИК)-спектроскопия, ДТА, рентгенография, ДМА, ДСК.

Полученные результаты и их новизна: впервые реализован полимеризационный подход к созданию нанокомпозита на основе полиамида-6 с монтмориллонитом в варианте анионной активированной полимеризации капролактама; установлены оптимальные условия полимеризации, механизм формирования нанокомпозитов; путем сопоставления теоретических расчетов и экспериментальных данных определены параметры структурной организации ответственных за усиление эксплуатационных характеристик композита.

Практическая значимость: выявленные оптимальные условия, корреляция структура-свойства позволяют развить новые представления в области созданияnanoструктурных полимерных материалов. Показана принципиальная возможность реализации одностадийной технологии формования изделий, используя прогрессивную технологию реакционного инжекционного формования.

Степень внедрения и экономическая эффективность: работа имеет фундаментально-ориентированный характер, в котором выявлены возможности созданияnanoструктурных композитов на основе полиамида-6 с повышенными механическими свойствами и пониженной горючестью. Имеется акт испытаний высшей технической школы пожарной безопасности МВД РУз по оценке горючести, подтверждающий повышение огнестойкости.

Область применения: полученные нанокомпозиционные материалы полиамида-6 с монтмориллонитом могут быть использованы в текстильной промышленности, в электро-технической промышленности в качестве плат электронных схем и корпусов счетных машин как материалы с пониженной горючестью, а также в машиностроении в качестве шестерен.

RESUME

Thesis of Ashirbekova Sapura Ubbinijazovna
on the scientific degree competition of the doctor of sciences of philosophy
in technology on speciality 01.04.19 – Polymer physics,
subject:
“Structure and properties of nanocomposites of polyamide-6 with
montmorillonite via polymerization filling”

Key words: polyamide-6, montmorillonite, nanocomposite, layered silicate, intercalation, exfoliation, the dynamic module of elasticity, fire resistance of nanocomposites, water absorption, thermostability, smoke-formation.

Subjects of research: caprolactam, montmorillonite, polyamide-6, nanocomposite on the basis polyamide-6 with montmorillonite via polymerization filling.

Purpose of work: complex study of features and rules of nanocomposite formation in process of polymerization fillings of polyamide-6 with montmorillonite, revealing of interrelation of physicomechanical properties with parameters of the structural organization and working out the technological scheme of getting nanocomposites in case of anion activated polymerization of caprolactam.

Methods of research: IR-spectroscopy, DTA, X-ray diffraction, DMA, DSC.

The results obtained and their novelty: for the first time, polymerizations approach to the creation of a nanocomposite on the basis of polyamide-6 with montmorillonite in case of anionic activated polymerization of caprolactam is realized. Optimal conditions of polymerization and the formation mechanism of nanocomposite are defined. Parameters of the structural organization responsible for enhancing of exploitation characteristics of composite are defined through comparison of the theoretical calculations and experimental data.

Practical value – the revealed optimal conditions and correlation between structure and properties allow developing new ideas in the field of creation of

nanostructural polymeric materials. The principal possibility of implementation of single-stage technology for creation of objects by making use of advanced technique of reactive injective formation is shown.

Degree of embed and economic effectiveness: the work has fundamental-oriented character in which possibilities of creation of nanostructural composites based on polyamide-6 with excellent mechanical properties and reduced combustibility have been revealed. The test certificate is available including assessment of combustibility confirming an increase of the fire resistance property.

Field of application: synthesized nanocomposite materials of polyamide-6 with montmorillonite can be used (1) in the textile industry, (2) in the electro-technical industry as cards of electronic schemes and cases of calculator machines as materials with the reduced combustibility (3) in mechanical engineering for making gear wheels.

Соискатель _____