УДК 541.64:542.943

Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 6

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И СВОЙСТВ ПОЛИКАПРОАМИДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИФТОРИРОВАННЫМ СПИРТОМ, ИММОБИЛИЗОВАННЫМ НА МОНТМОРИЛЛОНИТЕ

© С. В. Кудашев¹, И. А. Зверева², М. В. Числов², В. М. Шаповалов³, А. М. Валенков⁴, Н. В. Кузнецова¹

 ¹ Волгоградский государственный технический университет, 400005, г. Волгоград, пр. Ленина, д. 28
² Ресурсный центр «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета, 198504, г. Петергоф, Университетский пр., д. 26
³ Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси, 246050, Республика Беларусь, г. Гомель, ул. Кирова, д. 32a
⁴ РУП «ПО Белорусьнефть» БелНИПИнефть, 246003, Республика Беларусь, г. Гомель, ул. Книжная, д. 15Б E-mail: kudashev-sv@yandex.ru

> Поступила в Редакцию 14 апреля 2019 г. После доработки 24 декабря 2019 г. Принята к публикации 8 февраля 2020 г.

Изучено влияние 1,1,9-тригидроперфторнонанола-1, иммобилизованного на монтмориллонитовой наноглине, на характер структурных превращений и свойства поликапроамидных композитов. Методами электронной, атомно-силовой микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии установлены особенности изменения диаметра и высоты сферолитов в неориентированных пленках данного гетероцепного полимера, а также реорганизации его полиморфного состава, обусловленные введением фторсодержащего модификатора. Показано стабилизирующее влияние применяемой добавки на механические свойства и термоокислительную стабильность.

Ключевые слова: фторполимеры; полифторированный спирт; монтмориллонит; поликапроамид; композиты

DOI: 10.31857/S0044461820060109

Фторсодержащие полимеры привлекают интерес исследователей в связи с их уникальными свойствами [1, 2]. Так, поликапроамид, широко использующийся во многих отраслях народного хозяйства, модифицированный микроколичествами полифторированных спиртов-теломеров $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ (n = 1-4), характеризуется гидролитической устойчивостью, а также стойкостью в условиях термической, термоокислительной и фотохимической деструкции [3, 4]. Однако использование малых концентраций данных модификаторов приводит к затруднению их равномерного распределения по объему полимерной матрицы, невозможности введения непосредственно в расплав поликапроамида из-за их низкой температуры кипения и достижения необратимого связывания спиртов-теломеров с макромолекулами данного гетероцепного полимера.

В работах [5–7] было предложено использование рассматриваемых полифторированных спиртов-теломеров, предварительно иммобилизованных на высокодисперсном носителе (монтмориллонитовая наноглина), в качестве новых модификаторов полимеров, что позволило добиться повышения огнестойкости и антифрикционных характеристик полученных фторсодержащих композитов. Важно отметить, что улучшенным комплексом свойств обладали полимерные образцы, содержащие спирт со степенью теломеризации n = 4.

Дальнейшее совершенствование потребительских характеристик полиамидных материалов должно базироваться на понимании характера взаимосвязи формируемой надмолекулярной структуры и соответствующих свойств фторсодержащих композиционных материалов.

Цель работы — исследование модифицирующего влияния 1,1,9-тригидроперфторнонанола-1 (n = 4), иммобилизованного на монтмориллонитовой наноглине, на надмолекулярную структуру и свойства полученных поликапроамидных композитов.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы применяли поликапроамид (ОАО «Гродно Азот», Республика Беларусь, ТУ РБ 500048054.009–2001) с относительной вязкостью 3.33 ± 0.03 в виде порошка с размером частиц не более 200 мкм, полученный криогенным измельчением гранулированного продукта. Сушку порошка проводили в конвекционной печи Snol 58/350 (при 90°С) до содержания остаточной влаги 0.01 мас%, которую определяли при помощи влагомера AGS50.

Был использован высокодисперсный натриевый монтмориллонит с удельной поверхностью 595 м²·г⁻¹ (по воде) и емкостью катионного обмена 100 мг-экв/100 г (ТОО «В-Clay», Казахстан) в виде смеси трех основных фракций, мас% (по данным просвечивающей электронной микроскопии, микроскоп JEM–2100): 50–100 нм — 10, менее 1 мкм — 80, менее 10 мкм — 10. Для модифицирования глины применяли 1,1,9-тригидроперфторнонанол-1 (ОАО «ГалоПолимер», г. Пермь, ТУ 2412–001–23184793–99, содержание основного вещества более 99.9%).

Иммобилизацию полифторированного спирта на монтмориллонитовой наноглине проводили по методике [8] путем ультразвукового диспергирования спирта и наноглины в среде н-гептана (ГОСТ 25828–83 «Гептан нормальный эталонный. Технические условия») при 40 кГц в течение 180 мин с последующим отделением, промывкой и сушкой органоглины в вакууме при 20°С. Содержание 1,1,9-тригидроперфторнонанола-1 в модифицированной наноглине составляло 40.0 мас%.

Полимерные композиции готовили путем предварительного сухого смешивания в течение 0.5 ч навесок поликапроамида и модификатора в шаровой мельнице BLM-2 с последующей экструзией с помощью одношнекового компьютеризированного экструзиографа Haake Rheocord 9000 (Германия). Температуры зон материального цилиндра составляли (°С): 1-я зона — 220; 2-я зона — 230; 3-я зона — 240; 4-я зона (головка) — 250.

Смешение проходило при постоянной скорости вращения шнека 80 об мин⁻¹ в течение 7 мин. Полученный жгут затем гранулировали, из гранулята экструдировали пленки толщиной ~150 мкм при помощи щелевой головки и каландров. Полимерные образцы в виде брусков получали методом литья под давлением на лабораторном вертикальном термопластавтомате Imstech TA-300 при температуре 250°С и времени выдержки 15 с. Фторсодержащий модификатор в полиамидных образцах присутствовал в количествах 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 и 1.0 мас% соответственно.

Калориметрическое исследование (дифференциальная сканирующая калориметрия) полимеров проводили в токе аргона при скорости нагревания/ охлаждения 10 град·мин⁻¹ (калориметр Netzsch DSC 204F1, навеска 10 мг). При расчете степени кристалличности величину энтальпии плавления полностью кристаллического поликапроамида принимали равной 240 Дж·г⁻¹ (среднее значение между энтальпией плавления α - и γ -кристаллических полиморфных модификаций со значениями 241 и 239 Дж·г⁻¹ соответственно). Ошибка в определении степени кристалличности не превышала ±2%, а температурного положения (пик) температур кристаллизации и стеклования — ±1.5°.

Термомеханический анализ неориентированных полиамидных пленок проводили на приборе Netzsch TMA 402F1 Hyperion в динамическом режиме (трехточечный изгиб с базой 10 мм, среда — воздух, скорость нагрева 4 град·мин⁻¹, частота приложения силы 0.1 Гц). Значения силы при синусоидальной модуляции подбирались для каждого образца в зависимости от размеров и модуля упругости и составляли 0.075–0.1 статической и 0.01–0.025 Н динамической составляющей. При проведении калориметрических и термомеханических испытаний ограничивались первым нагреванием образцов.

Исследования блочного поликапроамида осуществляли на плоскостном пластомере ПП-1 при скорости нагрева 10 град мин⁻¹ и нагрузке 8 кгс см⁻². Термогравиметрический анализ полимеров осуществляли на дериватографе Q-1500D в воздушной среде при скорости нагревания 10 град мин⁻¹ и навеске 152 мг. Во всех случаях за конечный результат принимали среднее арифметическое значение не менее трех измерений. Надмолекулярную структуру поликапроамидных пленок изучали на сканирующем электронном двухлучевом микроскопе Versa 3D (режим низкого вакуума) и атомно-силовом микроскопе Solver PRO (полуконтактный метод) с последующей количественной обработкой в программном комплексе Nova.

Обсуждение результатов

Для поликапроамида характерно наличие разнообразных морфологических форм (полимерный полиморфизм), доля которых зависит от предыстории образца (метода и условий формирования). Полиморфизм поликапроамида проявляется способностью кристаллизоваться в различных формах [9, 10]: α-форма (кристаллическая моноклинная модификация с плоской растянутой конформацией цепей типа «зигзаг»), β-форма (мезоморфные структуры, которые включают неупорядоченные конформации и практически не отличаются в смысле полноты образования водородных связей от α- и γ-форм) и у-форма [гексагональная форма, которая может быть представлена как структурой с водородносвязанными -C=O···H-N- макромолекулами, лежащими в слоях, составленных из параллельных цепей («слоевое» строение), так и структурой, все цепи в пределах кристаллической области которой являются параллельными, а водородные связи образуют пространственную сетку («сетчатое» строение)]. Для изучения полиморфизма поликапроамида и его фторсодержащих композитов ранее [5-7] использовались методы рентгеноструктурного анализа и ИК-Фурьеспектроскопии.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии является мощным инструментом, который позволяет проводить диагностику надмолекулярной структуры поликапроамида. Так, полифторированные спирты-теломеры способствуют кристаллизации данного гетероцепного полимера преимущественно в α-форме [3–5], в то время как частицы монтмориллонитовой наноглины, напротив, — в γ-форме [11, 12].

Конечное соотношение полиморфных форм во фторсодержащем композиционном поликапроамиде определяется не только химическим строением полифторированного спирта и его концентрацией в наноглине, но и структурой образующихся адсорбционных слоев в галереях слоистого алюмосиликата, обеспечивающих способность к дезинтеграции его частиц в полимерной матрице. В условиях совмещения расплава поликапроамида и фторсодержащей органоглины происходит ее расслоение до единичных монослоев (по данным малоугловой рентгеновской дифрактометрии) и частичное высвобождение молекул спирта-теломера, приводящее к его «концентрированию» преимущественно в аморфных областях полимера, способствуя изменению ближнего порядка за счет многоцентровых протонодонорных и протоноакцепторных взаимодействий с макромолекулами [6, 7].

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии было показано, что фтор в полученных полимерных композитах представлен не только в виде «связанных» молекул полифторированных спиртов с носителем [76.7% от 100 мас% введенного $H(CF_2CF_2)_4CH_2OH]$, но и в виде «свободных» молекул спиртов-теломеров (18.3%), а также продуктов N-полифторалкилирования [$-HN-CH_2(CF_2CF_2)_nH$] (4%) и О-полифторалкилирования [$-C(=O)-O-CH_2(CF_2CF_2)_nH$] (1%), образование которых обусловлено алкоголизом амидных связей поликапроамида [6].

На температурных зависимостях теплового потока при нагревании образцов отчетливо проявляются признаки изменения полиморфного фазового состава поликапроамида с характерным перераспределением площадей между пиками плавления α- и γ-кристаллических форм (рис. 1). Для пленок исходного поликапроамида эти значения составляют 219 и 213°C соответственно.

Термограмма фторсодержащего композиционного поликапроамида (рис. 1, *в*) отличается некоторым



Рис. 1. Термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии полиамидных пленок (первый нагрев). Пленка: *а* — исходная, *б* — содержащая 0.5 мас% монтмориллонитовой наноглины (без полифторированного спирта-теломера), *в* — содержащая 0.5 мас% полифторированного спирта, иммобилизованного на монтмориллонитовой наноглине.

Результаты калориметрического исследования поликапроамидных пленок							
Показатель	Содержание модификатора, мас%						
	отсутствует	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0	
Степень кристалличности, %	28	35	38	42	37	31	
Температура стеклования, °С	40	43	45	47	46	44	
Температура кристаллизации, °С	184	187	189	192	190	188	

Таблица 1 Результаты калориметрического исследования поликапроамидных плено

изменением базовой линии и появлением дополнительных слабовыраженных пиков рекристаллизации при 185–192°С γ- и α-форм, а также пиков плавления при 210 (плавление кристаллитов γ-модификации) и 224–229°С (плавление ламелей α-кристаллической модификации).

Данные калориметрии свидетельствуют о целом ряде существенных концентрационно зависимых (вплоть до 0.5 мас%) изменений в надмолекулярной структуре образующегося фторсодержащего полимерного композита (по сравнению с исходным поликапроамидом) — наблюдается рост степени кристалличности и возрастание температуры стеклования, связанные с переориентацией структурных элементов и снижением сегментальной подвижности макромолекулярной цепи (табл. 1).

По данным термомеханического анализа в динамическом режиме введение 0.5 мас% фторсодержащего модификатора способствует расширению температурного интервала стеклования (данные по модулю потерь/модулю упругости): 60–80 (исходный поликапроамид) и 55–95°С (фторсодержащий композиционный поликапроамид) (рис. 2). Сопоставляя данные дифференциальной сканирующей калориметрии и термомеханического анализа, можно заключить, что наблюдается общая тенденция возрастания температуры стеклования и расширения ее интервала.

Используемый фторсодержащий модификатор способствует гетерогенной нуклеации, о чем свидетельствует увеличение температуры кристаллизации в процессе охлаждения полимерных композитов. Таким образом, данные дифференциальной сканирующей калориметрии демонстрируют важную взаимосвязь между полиморфизмом и процессами кристаллизации и плавления.

Характер изменения температуры текучести поликапроамида под влиянием вводимого модификатора является концентрационно зависимым, и наибольшее ее возрастание наблюдается при содержании органоглины 0.5 мас% (табл. 2). При таком же содержании в полимерной матрице чистой наноглины (без иммобилизованного спирта-теломера) температура текучести составляет 205°C.

Морфология полимерных пленок была исследована методами электронной и атомно-силовой микроскопии. На микрофотографиях исходного поликапроамида отчетливо регистрируются сферолитные структуры, состоящие из фибрилл с толщиной в горизонтальной плоскости порядка 10–100, а во фронтальной — 1–30 нм (рис. 3).

При введении 1,1,9-тригидроперфторнонанола-1, иммобилизованного на наноглине, наблюдается реорганизация структуры поверхности полимера — диаметр сферолитов уменьшается, снижается их высота, а сами сферолиты становятся более плоскими, что является одной из причин изменения механических свойств (E', E'', |E| и тангенса угла механических потерь) полимерных пленок (табл. 3). Наряду со сферолитами обнаруживаются также глобулярные образования диаметром 50–230 нм.

По данным термогравиметрического анализа с увеличением концентрации фторсодержащей органоглины в поликапроамиде наблюдается концентрационно зависимый эффект — монотонное возрастание температуры начала интенсивного разложения с 370

Таблица 2

Результаты определения температуры текучести (ошибка в определении не превышала ±2°) блочного поликапроамида

Показатель	Содержание модификатора, мас%					
	отсутствует	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
Температура текучести (начало), °С	215	219	223	227	222	218



Рис. 2. Температурные зависимости модуля упругости *E*', модуля потерь *E*", общего динамического модуля |*E*| и тангенса угла механических потерь для пленок поликапроамида.

Пленка: *а* — исходная, *б* — содержащая 0.5 мас% полифторированного спирта, иммобилизованного на монтмориллонитовой наноглине.

(исходный поликапроамид) до 378°С (поликапроамид, содержащий 0.5 мас% модификатора) и последующее ее некоторое снижение до 375°С (поликапроамид, содержащий 1.0 мас% модификатора).

При этом рост термостабильности полимера при введении полифторированного спирта-теломера, им-

мобилизованного на монтмориллонитовой наноглине, связан с осложненной диффузией летучих продуктов деструкции через «лабиринтный» путь частиц наноглины, обеспечивающих более эффективное рассеяние тепла, и ингибированием радикальных реакций парамагнитным железом [13], присутствующим в ис-

Таблица 3

Количественная оценка морфологических характеристик поверхности поликапроамидных пленок по данным атомно-силовой микроскопии

Показатель	Содержание модификатора, мас%					
	отсутствует	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
Средний диаметр сферолитов, нм	9100	8300	4050	2800	2890	3050
Высота сферолитов, нм	860-1800	810-1500	360-1000	85–640	190–900	230–980



Рис. 3. Электронные микрофотографии поликапроамидных пленок: исходной (*a*), содержащей 0.1 (*б*), 0.3 (*в*), 0.5 (*г*), 0.7 (*д*) и 1.0 мас% (*e*) фторсодержащего модификатора.

пользуемом монтмориллоните в значительном количестве (по данным рентгенофлуоресцентного анализа 3.03 мас%) [14]. Не следует исключать и возможное участие электрофильных $(CF_2CF_2)_4CH_2OH$ радикалов, реагирующих с макрорадикалами, образующимися при термическом распаде полимерных цепей, способствующих обрыву радикальных процессов [3, 15].

Выводы

Влияние 1,1,9-тригидроперфторнонанола-1, иммобилизованного на монтмориллонитовой наноглине, на характер реорганизации надмолекулярной структуры поликапроамида заключается в перераспределении доли полиморфных α- и γ-форм, а также возрастании степени кристалличности до 42%. Изменение степени кристалличности и реорганизация полиморфного состава поликапроамида являются концентрационно зависимыми и способствуют снижению сегментальной подвижности макромолекулярной цепи, формированию более плотноупакованных структур, которые совокупно оказывают влияние на изменение механических свойств и термоокислительной стабильности полученных фторсодержащих композиционных материалов.

Благодарности

Термомеханический анализ проведен в Ресурсном центре «Термогравиметрические и калориметрические исследования» Научного парка Санкт-Петербургского университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Кудашев Сергей Владимирович, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3443-6550

Зверева Ирина Алексеевна, д.х.н., ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-6898-3897

Числов Михаил Владимирович, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5668-4187

Шаповалов Виктор Михайлович, д.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8040-1837

Валенков Андрей Михайлович, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8841-4114

Кузнецова Наталья Викторовна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-8242-1196

Список литературы

- Smith D. W., Iacono S. T., Iyer S. S. Handbook of Fluoropolymer Science and Technology. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2014. P. 50–57.
- [2] Ebnesajjad S., Morgan R. A. Fluoropolymer Additives. Amsterdam: William Andrew (Elsevier), 2012. P. 41–93.
- [3] Новаков И. А., Сторожакова Н. А., Иванов В. Б., Приймак В. В. Стабилизирующее влияние 1,1,5-тригидроперфторпентанола на фотохимическую деструкцию поликапроамида // Высокомолекуляр. соединения. 2006. Т. 48Б. № 1. С. 121–125 [Novakov I. A., Storozhakova N. A., Ivanov V. B., Priimak V. V. Stabilizing effect of 1,1,5-trihydroperfluoropentanol on photochemical degradation of polycaproamide // J. Polym. Sci. Part A. 2006. V. 48. N 1. P. 1–4. https:// doi.org/10.1134/S1560090406010015].
- [4] Новаков И. А., Рахимова Н. А., Зубавичус Я. В., Краснов А. П. Влияние 1,1,5-тригидроперфторпентанола и композиций на его основе на структуру ориентированных поликапроамидных волокон // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 1. С. 160–164 [Novakov I. A., Rakhimova N. A., Zubavichus Y. V., Krasnov A. P. Effect of 1,1,5-trihydroperfluoropentanol and formulations based on it on the structure of oriented polycaproamide fibers // Russ. J. Appl. Chem. 2009. V. 82. N 1. P. 157– 161. https://doi.org/10.1134/S1070427209010303].

[5] Кудашев С. В., Зубавичус Я. В., Краснов А. П., Рахимова Н. А., Новаков И. А. Трибологические характеристики фторсодержащих нанокомпозитов поли-ε-капроамид–органомонтмориллонит // Трение и износ. 2013. Т. 34. № 5. С. 524–529 [Kudashev S. V., Zubavichus Y. V., Krasnov A. P., Rakhimova N. A., Novakov I. A. Tribological behavior of fluorine-containing nanocomposites poly-εcaproamide:organo-montmorillonite // J. Frict. Wear. 2013. V. 34. N 5. P. 403–407.

https://doi.org/10.3103/S1068366613050073].

[6] Кудашев С. В., Сафронов С. А., Арисова В. Н., Даниленко Т. И., Желтобрюхов В. Ф. Структурнохимическая модификация полиамида-6 композицией на основе полифторированного спирта-теломера // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 5. С. 642–647 [Kudashev S. V., Safronov S. A., Arisova V. N., Danilenko T. I., Zheltobryukhov V. F. Structural and chemical modification of polycaprolactam with a composite based on a polyfluorinated telomeric alcohol // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 5. P. 775–779.

https://doi.org/10.1134/S1070427217050184].

- [7] Кудашев С. В., Валенков А. М., Шаповалов В. М., Арисова В. Н., Богданов А. И., Желтобрюхов В. Ф. Взаимосвязь морфологии и горючести фторсодержащих полиамидных композитов // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 8. С. 1089–1095 [Kudashev S. V., Valenkov A. M., Shapovalov V. M., Arisova V. N., Bogdanov A. I., Zheltobryukhov V. F. Relationship between the morphology and combustibility of fluorinated polyamide composites // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 8. P. 1318–1323. https://doi.org/10.1134/S1070427217080262].
- [8] Рахимова Н. А., Кудашев С. В. Органофилизация Na⁺-монтмориллонита полифторированными спиртами // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 11. С. 1905–1910 [Rakhimova N. A., Kudashev S. V. Organophilization of Na⁺-montmorillonite with polyfluorinated alcohols // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 11. P. 2035– 2040. https://doi.org/10.1134/S1070427210110273].
- [9] Abacha N., Kubouchi M., Sakai T. Diffusion behavior of water in polyamide 6 organoclay nanocomposites // eXPRESS Polym. Lett. 2009. V. 3. N 4. P. 245–255. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.31
- [10] Auriemma F., Petraccone V., Parravicini L., Corradini P. Mesomorphic form (β) of Nylon 6 // Macromolecules. 1997. V. 30. N 24. P. 7554–7559. https://doi.org/10.1021/ma970828e
- [11] *Mai Y*. Polymer nanocomposites / Eds Y. Mai, Z. Yu. Cambridge: Woodhead, 2006. P. 98–106.
- Utracki L. A. Clay-Containing Nanocomposites. Rapra Technology Limited, UK, 2004. V. 1. P. 5–19. V. 2. P. 23–28.
- [13] Zhu J., Uhl F. M., 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. http://dx.doi.org/10.1021/cm010451y

[14] Кудашев С. В., Шульга Ю. М. Строение композиционного материала на основе полифторированного спирта и монтмориллонита // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 10. С. 1582–1587. https://doi.org/10.1134/S0044453718100151 [*Kudashev S. V., Shulga Yu. M.* Structure of a Composite Material Based on Polyfluorinated Alcohol and Montmorillonite // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. N 10. P. 1953–1958.

https://doi.org/10.1134/S0036024418100151]. [15] *Rakhimov A. I.* Initiators for Manufacture of PVC.

New York: Nova Sci. Publ., Inc., 2008. P. 128–137.