

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

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

С.В. КУДАШЕВ<sup>1</sup>, В.М. ШАПОВАЛОВ<sup>2</sup>, А.М. ВАЛЕНКОВ<sup>3</sup>, И.М. ГРЕСЬ<sup>1</sup>,  
М.В. ОДИНЦОВА<sup>3</sup>, Л.В. ЧЕРНЫШЕВА<sup>3</sup>, Д.Л. ПОДОБЕД<sup>4</sup>  
S.V. KUDASHEV<sup>1</sup>, V.M. SHAPOVALOV<sup>2</sup>, A.M. VALENKOV<sup>3</sup>, I.M. GRES<sup>1</sup>,  
M.V. ODINTSOVA<sup>3</sup>, L.V. CHERNYSHEVA<sup>3</sup>, D.L. PODOBED<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград

<sup>1</sup> Volgograd State Technical University, Volgograd

<sup>2</sup> Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси, г. Гомель

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

<sup>3</sup> Гомельский государственный медицинский университет, г. Гомель

<sup>3</sup> Gomel State Medical University, Gomel

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

<sup>4</sup> Gomel branch of University of civil protection of the Ministry of emergency situations of the Republic of Belarus, Gomel

kudashev-sv@yandex.ru

Изучено влияние 1,1,9-тригидроперфторнонанол-1, иммобилизованного на монтмориллонитовой наноглине, на надмолекулярную структуру поликапроамидных пленок и их устойчивость при повышенных температурах. Методами ИК-Фурье и масс-спектропии исследованы газообразные продукты термической деструкции полиамидных пленок, включающие оксиды углерода, воду,  $\epsilon$ -капролактам, альдегиды и метанол. 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 polycapraamide films and their stability at elevated temperatures.

The gaseous products of thermal degradation of polyamide films, including carbon oxides, water,  $\epsilon$ -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  $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$  ( $n = 1-5$ ), 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-тригидроперфторнонанол-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-тригидроперфторнонанол-1 и монтмориллонита получали по методике [4].

Полимерные композиции готовили путем предварительного сухого смешения в течение 0,5 ч навесок ПА-6 и фторсодержащего модификатора в шаровой мельнице ВЛМ-2 с последующей экструзией с помощью одношнекового компьютеризированного экструзиографа 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<sup>-1</sup> в течение 7 мин. Полученный жгут затем гранулировали. Из гра-

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

Надмолекулярную структуру неориентированных полиамидных 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  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), Ni-фильтр, ошибка в измерении углов дифракции не превышала  $0,02^\circ$ . 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, сопряженном 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):  $\alpha$ -форма с плоской растянутой конформацией цепей типа «зиг-заг» и  $\gamma$ -форма, которая может быть представлена как структурой с водородносвязанными  $\sim\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}\sim$  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  $\alpha$ -(моноклинной) и  $\gamma$ -полиморфных (псевдогексагональной) форм.

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

Образец полиамида	Содержание, %	
	$\alpha$ -фаза*	$\gamma$ -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 полиамида	Средний диаметр сферолитов, нм	Высота сферолитов, нм
Исходный	9100	860–1800
Фторсодержащий композиционный	2800	85–640

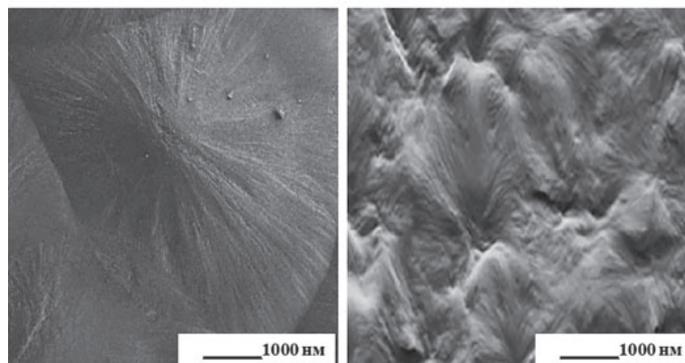
**Таблица 3. Результаты термической деструкции (термостатирование при  $350^\circ\text{C}$  в течение 2,5 ч, среда – аргон) полимерных пленок.**

Образец полиамида	Потеря по массе $\Delta m_1$ до температуры изотермы, %	Наличие пика на первой производной ТГ сигнала ДТГ, $^\circ\text{C}$	Потеря по массе $\Delta m_2$ 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  $d_{001} = 1,25 \text{ нм}$ , свидетельству-

ющее о дезинтеграции слоистой структуры фторсодержащей НГ и диспергировании ее наночастиц с иммобилизованным полифторированным спиртом в объеме полиамидной матрицы с формированием эксфолированного композита.

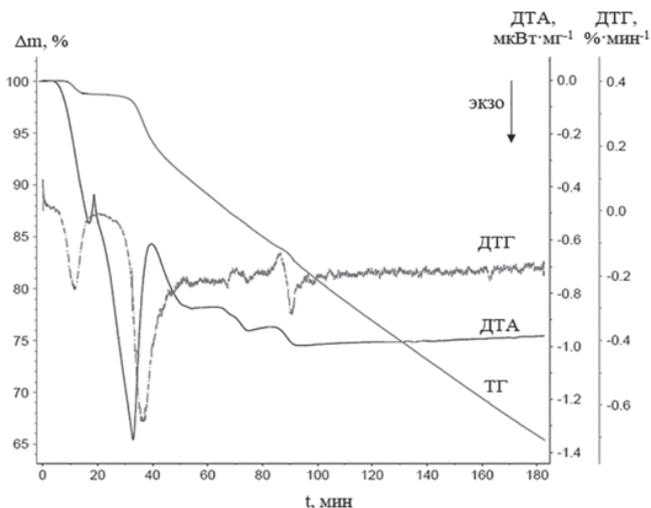
Морфология пленок была исследована методами электронной и атомно-силовой микроскопии. На микрофотографиях исходного ПА-6 отчетливо регистрируются сферолитные структуры, состоящие из фибрилл с толщиной в горизонтальной плоскости порядка 10–100 нм, а во фронтальной – 1–30 нм (рис. 1).



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

При введении 1,1,9-тригидроперфторнонанола-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 осложненной диффузией летучих продуктов деструкции через «лабиринтный» путь эксфолированных 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 полиамидной пленки. Термостатирование при  $350^\circ\text{C}$  в течение 2,5 ч (среда – аргон).  $\Delta m$  – 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-тригидроперфторнонанола-1, иммобилизованного на НГ.

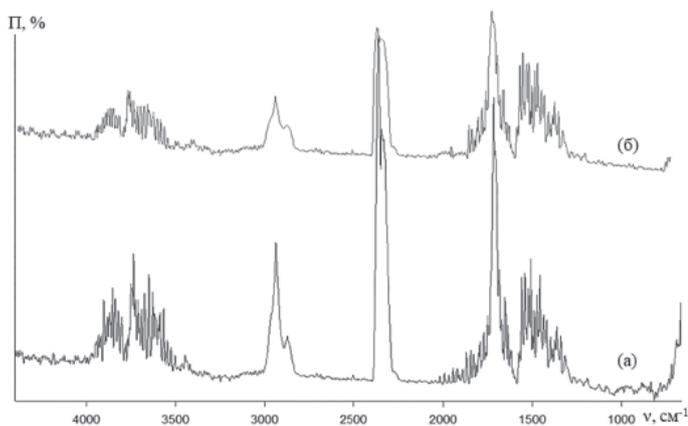


Рис. 3. ИК-Фурье спектры газообразных продуктов термической деструкции полиамидных пленок: (а) – исходная, (б) – фторсодержащая композиционная. Термостатирование при 350°C, время нагрева 33 мин (среда – аргон). П – поглощение,  $\nu$  – волновое число.

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

Особо следует отметить характеристические полосы поглощения  $\nu_{\text{S}}(\text{N-H})$  3170–3210  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-H})$  2874–2965  $\text{cm}^{-1}$ , амид I  $\nu(\text{C=O})$  1640  $\text{cm}^{-1}$  и  $\nu(\text{C-N})$  1425  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие  $\epsilon$ -капролактаму, образующемуся в результате процесса деполимеризации ПА-6 при повышенных температурах. Колебания с максимумом при 1719  $\text{cm}^{-1}$  могут быть также отнесены к  $\nu(\text{C=O})$  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 с  $I_{\text{отн}} = 100\%$  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-тригидроперфторнонанолом-1, с более высокой стойкостью (по сравнению с исходным полимером) в условиях термической и термоокислительной деструкции.

2. Установлено, что в полиамидной матрице происходит эксфолиация частиц фторсодержащей органоглины и формирование эксфолированного композита, что способствует перераспределению  $\alpha$ - и  $\gamma$ -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

1. Модификация поликапроамида 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.
2. Взаимосвязь морфологии и горючести фторсодержащих полиамидных композитов / С.В. Кудашев, А.М. Валенков, В.М. Шаповалов, В.Н. Арисова, А.И. Богданов, В.Ф. Желтобрюхов // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, № 8. – С. 1089–1095.
3. Трибологические характеристики фторсодержащих нанокompозитов поли- $\epsilon$ -капроамид – органо-монтмориллонит / 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.
4. Рахимова Н.А. Органофилизация  $\text{Na}^+$ -монтмориллонита полифторированными спиртами / Н.А. Рахимова, С.В. Кудашев // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, вып. 11. – С. 1905–1910.
5. Влияние 1,1,5-тригидроперфторпентанола и композиций на его основе на структуру ориентированных поликапроамидных волокон / И.А. Новаков, Н.А. Рахимова, Я.В. Зубавичус, А.П. Краснов // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, вып. 1. – С. 160–164.
6. Mai Y. Polymer nanocomposites / ed. Y. Mai, Z. Yu – Cambridge: Woodhead, 2006. 594 p.
7. Utracki L. A. Clay-Containing Nanocomposites V. 1, 2. Rapra Technology Limited, UK, 2004.
8. Ломакин С. М. Полимерные нанокompозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов / С. М. Ломакин, Г. Е. Заиков // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2005. – Т. 47, № 1. – С. 104–120.