

УДК 677.47.745.32

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИТИТАНАТОВ, ВВОДИМЫХ НА СТАДИИ СИНТЕЗА ПОЛИАМИДА 6, НА ЕГО СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

¹Трофимов М.Ю., ¹Левкина Н.Л., ¹Устинова Т.П., ²Тихомирова Е.И.

¹Энгельсский технологический институт, филиал Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А., Энгельс, e-mail: trofimenko_sergei@mail.ru;

²Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов

В данной работе показана возможность направленного регулирования структуры и свойств полиамида 6 введением субмикроразмерной модифицирующей добавки – 1% тетратитаната калия $K_2O \cdot 4TiO_2$. Доказано активное влияние тетратитаната калия на процессы формирования надмолекулярной структуры полиамида 6 при введении на стадии синтеза полимера. Методами инфракрасной спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии проведена идентификация химического состава. Показано, что спектры исходного полиамида 6 и модифицированного тетратитанатом калия полностью идентичны и содержат отчетливые характеристические полосы. Методом рентгеноструктурного анализа доказано изменение надмолекулярной структуры модифицированного полиамида 6. Установлено, что доля упорядоченных областей возрастает в 2,5 раза при уменьшении размеров кристаллитов на 30%, что обеспечивает повышение физических и механических свойств ПА 6.

Ключевые слова: полиамид, тетратитанат калия, модификация, надмолекулярная структура, физико-механические свойства

STUDYING IMPACT OF POLYTITANATES INTRODUCED AT THE STAGE OF POLYAMIDE PA 6 SYNTHESIS ON ITS STRUCTURE AND PROPERTIES

¹Trofimov M.Y., ¹Levkina N.L., ¹Ustinova T.P., ²Tikhomirova E.I.

¹Engels Technological Institute, branch of Saratov State Technical University n.a. Y.A. Gagarin, e-mail: trofimenko_sergei@mail.ru;

²Saratov State Technical University n.a. Y.A. Gagarin

In this study, we showed the possibility of directed regulating the structure and properties of the polyamide PA 6 by means of introduction of the submicroscopic modifying additive, such as 1% potassium tetratitanate $K_2O \cdot 4TiO_2$. Using the methods of infra-red spectroscopy, chromatic mass-spectrometry and X-ray structural analysis, we identified chemical composition. We discovered that the spectrum of the original PA is identical to the spectrum of PA 6 modified by potassium tetratitanate: both spectra contained distinct characteristic strips. We proved an occurrence of changes in supramolecular structure of the modified PA 6. Our results established 2,5 times increase in the proportion of the orderly-structured regions with 30% decrease of crystallite sizes, which provided better physical and mechanical properties of PA 6. We have also discovered the presence of other compounds in the modified PA 6 in minor amounts. Compared to the original polymer, the variety of such compounds increased.

Keywords: polyamide, potassium tetratitanate, modification, supramolecular structure, physical and mechanical properties

Использование нано- и субмикроразмерных компонентов для направленного регулирования структуры и свойств полимерных материалов является одной из современных тенденций в области их модификации. Полититанаты калия с общей формулой $K_2O \cdot nTiO_2$ представляют новый вид функциональных материалов и являются перспективными модифицирующими системами [2, 5, 6]. Величина n определяет эксплуатационные свойства титанатов и направления их применения. Титанаты калия с $n = 2 - 4$ имеют слоистую структуру и отличаются высокими прочностными и антифрикционными свойствами, что позволяет рекомендовать их в качестве перспективных модификаторов и наполнителей для полимерных материалов, в частности, для полиамида 6 (ПА 6) при его полимеризационном наполнении [4].

Вышеизложенное обуславливает актуальность применения тетратитанатов калия

(ТТК) в качестве модифицирующих добавок, вводимых на стадии синтеза полиамида 6, для получения полимера с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Материалы и методы исследования

В данной работе тетратитанат калия (ТТК) – $K_2O \cdot 4TiO_2$, вводили на стадии синтеза ПА 6 в качестве модифицирующей добавки. Ранее [1] было показано, что наиболее эффективно использование 1% ТТК. Для оценки структурных особенностей модифицированного ПА 6 использовали методы инфракрасной спектроскопии (ИКС), хромато-масс-спектрометрии (ХМС) и рентгеноструктурного анализа (РСА). Химический состав синтезируемого полимера изучали методом ИКС; для установления идентичности модифицированного ПА-6 с исходным полиамидом использовали ХМС. При определении параметров надмолекулярной структуры модифицированного ПА 6 оценивали степень кристалличности в % и размеры кристаллитов в Å. Для характеристики физико-механических свойств ПА-6 изучали твердость по Бриггеллю в МПа, разрушающее напряжение при сжатии в МПа, плотность в кг/м³ и водопоглощение за 24 ч

в%. Полученные данные статистически обрабатывали по общепринятым методикам.

Результаты исследования и их обсуждение

Сравнительный анализ химического состава синтезированного модифицированного полимера и исходного ПА-6 проводили методом ИКС (рис. 1).

Из приведенных данных следует, что спектры ПА-6 (кривая 1) и ПА-6, модифици-

рованного тетратитанатом калия (кривая 2), полностью идентичны и содержат отчетливые характеристические полосы: четкая полоса при 3300 см^{-1} (3303 и 3298 см^{-1}) соответствует валентным колебаниям амидной группы, связанной водородной связью с другими группами. Полоса при 3065 см^{-1} (3064 и 3060 см^{-1}) обусловлена резонансом Ферми валентных колебаний NH-групп, а также обертонами или комбинационными тонами колебаний Амид I и Амид II.

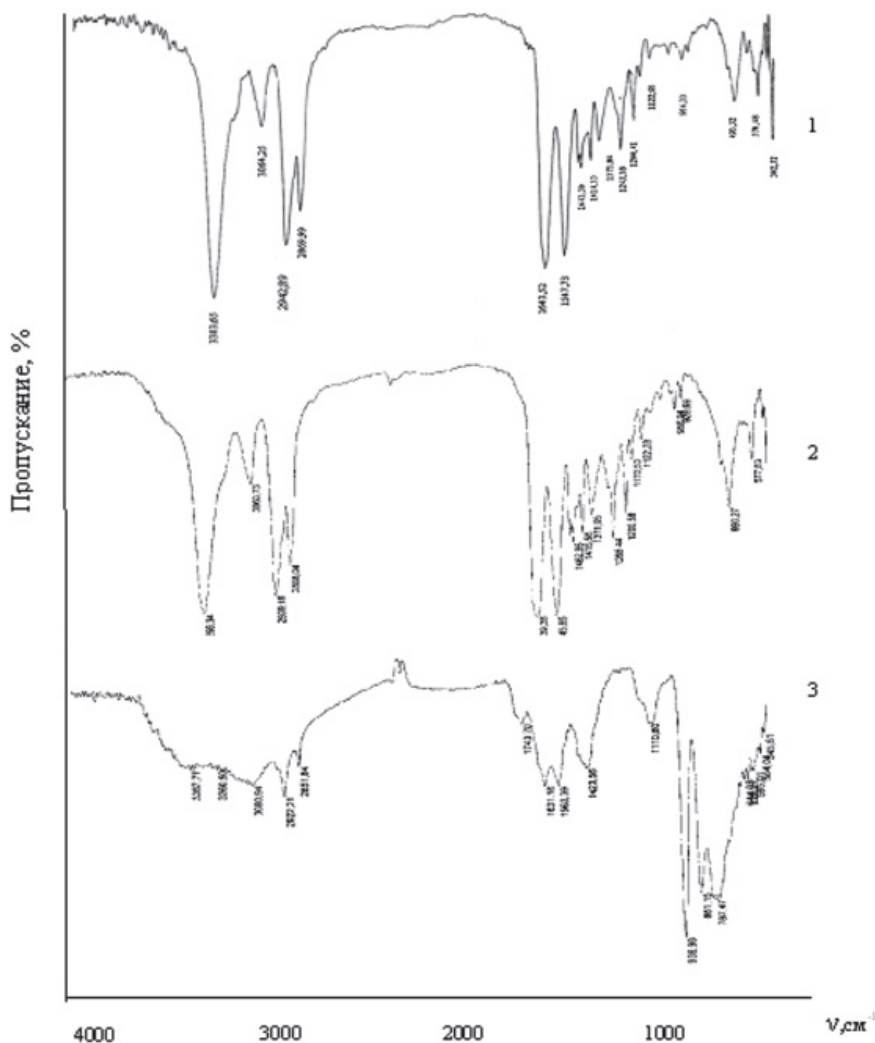


Рис. 1. ИК-спектры:
1 – ПА-6; 2 – ПА-6 + 1% тетратитаната калия; 3 – тетратитанат калия

Полосы Амид I и Амид II являются характерными полосами транс-амидных групп, благодаря их устойчивому положению (1640 и 1545 см^{-1}) и большой интенсивности. Полосы, лежащие в интервале $900\text{--}1030\text{ см}^{-1}$, соответствуют плоскостным скелетным колебаниям фрагмента CONH. Точное положение полос Амид I, Амид II и Амид VI различно для α - и β -модификаций полиамидов. Для исследуемых полиамидов характерно поло-

жение полосы Амид II при 1545 см^{-1} (1547 и 1545 см^{-1}), а также наличие конформационно чувствительных полос Амид V (при 690 см^{-1}) и Амид VI (при 580 см^{-1}), что позволяет идентифицировать ИК-спектры полученных полиамидов с их α -модификацией.

Идентичность модифицированного ПА-6 с исходным полиамидом подтверждается и данными хромато-масс-спектрометрии (табл. 1).

Таблица 1
Данные хромато-масс-спектрометрии ПА-6
и модифицированного полимера

Время удерживания, мин	Низкомолекулярные компоненты	
	ПА-6	ПА-6 + 1% ТТК
4,901	ε-капролактам	ε-капролактам
8,013	–	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O
8,254	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O
12,706	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₂	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₂
14,599	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₄	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₄
15,069	–	C ₂₅ H ₄₀ O ₂
16,310	–	C ₃₂ H ₅₂ O ₂
22,238	C ₃₀ H ₅₀	C ₃₀ H ₅₀
23,406	–	C ₂₉ H ₄₈ O ₂
23,835	–	C ₂₉ H ₄₈ O ₂

Сравнительный анализ химического состава исследуемых полимеров свидетельствует о том, что основным компонентом их молекулярных цепей является капролактам (при времени удерживания 4,901 мин интенсивность пиков максимальная). Кроме того, установлено, что в модифицированном ПА 6 иные соединения присутствуют в незначительных количествах, однако их компонентный состав расширяется по сравнению с исходным полимером (см. табл. 1). Как и следовало ожидать, основное влияние субмикроразмерной добавки проявляется

в изменении параметров надмолекулярной структуры синтезируемого полиамида 6 (табл. 2).

Таблица 2
Параметры надмолекулярной структуры ПА-6 и модифицированного полимера

Полимер	Степень кристалличности, %		Размер кристаллитов, Å
	по ИКС	по РСА	
ПА-6	17,7	17,4	42
ПА-6 + 1% тетрагидратата калия	21,4	40,5	28

Из приведенных данных видно, что в присутствии 1% K₂O·4TiO₂ степень кристалличности полимера увеличивается более чем в 2 раза (с 17,4 до 40,5%) с одновременным уменьшением размеров кристаллитов (с 42 до 28 Å). Полученные данные по оценке степени кристалличности позволяют сделать предположение о структурирующем влиянии вводимой в полиамид добавки. Очевидно, введение частиц K₂O·4TiO₂ приводит к образованию дополнительных центров кристаллизации полимера и повышает в нем долю упорядоченных областей. Следовательно, синтезированный в присутствии ТТК ПА-6 должен характеризоваться повышенными физико-механическими показателями, что подтверждается экспериментальными данными (табл. 3).

Таблица 3
Зависимость физико-механических свойств ПА-6 от содержания тетрагидратата калия

Материал	Свойства			
	Твердость по Бринеллю, МПа	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	Плотность, кг/м ³	Водопоглощение за 24 ч, %
ПА*	150	85–100	1130	3,5
ПА-6 лб.	146,0	67,3	1128	2,8
ПА + 1%ТТК	197,0	70,0	1130	2,3

Примечание. * – справочные данные [3].

Анализ экспериментальных данных по влиянию ТТК на основные физико-химические и механические свойства модифицированного композита показал, что при полимеризационном наполнении ПА-6 введение субмикроразмерного компонента в полимерную матрицу оказывает ожидаемое усиливающее действие только при содержании 30–40%.

При меньшем содержании наполнителя в композите подобный эффект не проявляется, что, очевидно, связано с недостаточно равномерным, кластерным распределением ТТК в матрице при меньших его concentra-

циях из-за седиментационной неустойчивости полимеризующейся системы: плотность ПА 6 = 1,13–1,15 г/см³, плотность ТТК = 3,3 г/см³ и склонности субмикроразмерного ТТК к агломерации, что следует из данных оптической микроскопии (рис. 2 а, б).

При увеличении содержания наполнителя в ПА 6 до 30–40% достигается его более равномерное распределение в полимерной матрице с формированием однороднонаполненного материала (рис. 2 в, г), что и обеспечивает повышение физико-механических свойств композита.

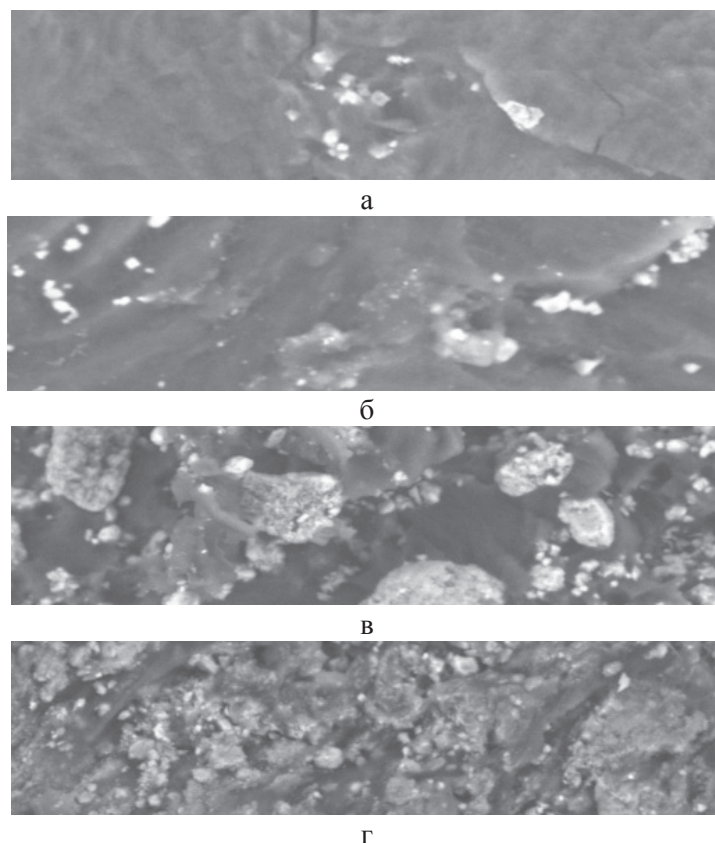


Рис. 2. Морфология поверхности образцов ПА 6, содержащих ТТК в количестве: а – 10%; б – 20%; в – 30%; г – 40% при увеличении $\times 1000$

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что полимеризационнонаполненный ПА 6, содержащий 30–40% ТТК, отличается повышенной твердостью (на 64–69 МПа) и теплостойкостью (на 45–50 °С), большим разрушающим напряжением при сжатии (на 18–33 МПа) и стандартным водопоглощением по сравнению с ненаполненным полиамидом.

Таким образом, анализ проведенных исследований свидетельствует о том, что введение на стадии синтеза ПА 6 в количестве 1% субмикроразмерной модифицирующей добавки – тетратитаната калия, обеспечивает повышение основных физико-механических характеристик полимера в результате активного влияния модификатора на процессы формирования надмолекулярной структуры полиамида 6.

Список литературы

1. Исследование структуры и свойств полиамида 6, синтезированного в присутствии структурирующей добавки / А.С. Бурденко, Н.Л. Левкина, Т.П. Устинова и др. // Материалы XXIX Международной конференции. – Киев, 2009. – С. 381–383.
2. Производство субмикроразмерных полититанатов калия и композиционных материалов на их основе / А.В. Гороховский, Л.Г. Панова, Т.П. Устинова и др. // Нанотехника. – 2009. – № 19. – С. 38–44.
3. Макаров В.Г. Промышленные термопласты: справочник. – М.: КолосС, 2003. – 208 с.
4. Наноразмерные материалы – прекурсоры в синтезе керамических композитов / А.В. Гороховский, А. Фернандес-Фуэнтес, Л.Г. Панова // Сборник тезисов докладов. Т.1. – М.: Роснано, 2008. – С. 717–718.

5. Патент РФ № 236609, 10.09.2009. Способы получения кристаллических титанатов калия / А.В. Гороховский, В.Н. Олифиренко, А.И. Палагин, Л.Г. Панова, И.Н. Бурмистров.

6. Устинова Т.П. Исследование процессов полимеризационного наполнения полиамида 6 на основе волокнисто-дисперсных систем / Т.П. Устинова, М.Ю. Морозова, Н.Л. Левкина и др. // Химические волокна. – 2008. – № 3. – С. 80–82.

References

1. Burdenko A.S. Studying structure and properties of the polyamide PA 6 synthesized in the presence of structuring additive / A.S. Burdenko, N.L. Levkina, T.P. Ustinova et al. // Abstracts of XXIX International Conference «SLAVPOLYKOM». Kiev, 2009, pp. 381–383.
2. Gorohovsky A.V. Manufacturing submicroscopic potassium polytitanates used for production of composite materials / A.V. Gorohovsky, L.G. Panova, T.P. Ustinova et al. // Nanotekhnika. 2009. – no. 19. pp. 38–44.
3. Makarov V.G. Industrial thermoplastics. Reference Book. M.: KolosS, 2003. 208 p.
4. Nano-materials such as precursors in the synthesis of ceramic composites / A.V. Gorohovsky, A. Fernandez-Fuentez, L.G. Panova. Abstracts. Vol. 1. M.: Rosnano, 2008. pp. 717–718.
5. Patent of the RF 236609, 09.10.2009. Methods of obtaining crystalline potassium titanates / A.V. Gorohovsky, V.N. Olifirenko, A.I. Palagin, L.G. Panova, I.N. Burmistrov.
6. Ustinova T.P. Studying the processes of polyamide PA 6 polymer filling on the basis of fibrous-disperse systems / T.P. Ustinova, M.Y. Morozova, N.L. Levkina et al. // Chemical Fibers. 2008. no. 3. pp. 80–82.

Рецензенты:

Бобырев С.В., д.т.н., доцент, профессор, ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов;

Штыков С.В., д.х.н., профессор Института химии Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов.

Работа поступила в редакцию 29.04.2013.