

В. В. Красінський, О. В. Суберляк, В. М. Земке, М. В. Чекайло, М. О. Паньків
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас
vkrasinsky82@gmail.com

ОДЕРЖАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛОНІТУ І ПОЛІАМІДУ В РОЗЧИНІ

<https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.172>

Розроблено методику одержання нанокompозитів на основі інтеркальованого полівінілпіролідом монтморилоніту та поліаміду-6 осадженням із розчину в мурашиній кислоті. Методами рентгенографічного, ІЧ-спектроскопічного і мікроскопічного аналізів досліджено структуру та підтверджено наявність фізичної взаємодії між компонентами нанокompозитів. Наявність полівінілпіролідону у структурі одержаних із розчину нанокompозитів підтверджено ІЧ-спектроскопічним аналізом. За допомогою СЕМ-зображень встановлено, що у структурі нанокompозитів наявні розшаровані частинки монтморилоніту з розмірами від 100 до 200 нм.

Ключові слова: поліамід; монтморилоніт; полівінілпіролідон; нанокompозит; структура; модифікація у розчині.

Вступ

Армовані алюмосилкатами поліамідні нанокompозити викликають великий інтерес з 1990-х років [1, 2] завдяки їхнім високим механічним властивостям, підвищеній термостійкості, вогнестійкості, бар’єрній стійкості та йонній провідності [3, 4]. Комплекс підвищених властивостей сприяє їх застосуванню у промисловості, особливо в автомобільній галузі [5]. Відомо, що на механізм зміцнення поліамідних нанокompозитів істотно впливають співвідношення компонентів, площа поверхні контакту та жорсткість нанопластинок глини, особливо за їхнього доброго диспергування у полімерній матриці [6, 7].

Від часу перших досліджень нанокompозитів ПА6/ММТ, отриманих за допомогою інтеркаляційної полімеризації *in situ* [2], було здійснено багато досліджень різних способів їх одержання [8, 9].

У роботі [10] для покращення сумісності ПА6 з ММТ останній модифікували у водному середовищі солями алкіламонію, внаслідок чого іони алкіламонію інтеркалювалися між шарами ММТ. ПА6, армований такою органофільною глиною, характеризується вищими термостійкістю та стійкістю до старіння.

Автори роботи [11] показали, що у разі змішування у розплаві ПА6 з органічно модифікованою за допомогою четвертинних амонієвих солей глиною утворюються інтеркальовані та/або частково розшаровані структури. Термостійкість нанокompозитів на їх основі була такою самою, як і чистого ПА6, хоча жорсткість – значно вищою.

У роботі [12] нанокompозити ПА6 отримано за допомогою полімеризації *in situ* ϵ -капролактаму з ультразвуковою дисперсією органічно модифікованого монтморилоніту. Залежно від вмісту ММТ отримували інтеркальовані або розшаровані нанокompозити, які кристалізувалися значно повільніше, ніж чистий ПА6. Водночас для нанокompозитів ПА6/ММТ, одержаних у розплаві, швидкість кристалізації зростає [13].

У роботі [4] показано, що твердість, модуль пружності та опір повзучості нанокompозитів на основі ПА6 із розшарованим і нерозшарованим ММТ є вищими, ніж у вихідного ПА6, в діапазоні температур від -10 °С до 27 °С. Причому нанокompозит на основі розшарованого ММТ характеризується найвищими значеннями встановлених властивостей. Одночасно твердість і жорсткість нанокompозитів різко знижуються за кімнатної температури у випадку підвищення вологості середовища.

Отже, можна констатувати, що значне покращення властивостей поліаміду-6 спостерігається лише за його модифікації органічно модифікованим ММТ або хоча б попередньо розшарованим ММТ. Використання чистого ММТ не дає істотних результатів незалежно від способу одержання нанокмползиту.

Одночасно в роботі [14] показано можливість отримання однорідної суміші поліаміду-6 з полівінілпіролідом (ПВП). Ця суміш характеризується високим ступенем кристалічності та вищою температурою кристалізації. Водночас механічна міцність матеріалу після модифікації мало змінюється. Однорідність суміші зумовлена фізичною взаємодією у розплаві поліаміду з ПВП за допомогою водневих зв'язків. Така взаємодія зменшує полярність обох полімерів, внаслідок чого проявляється гідрофобізація макроланцюгів. Утворення такого матеріалу дає можливість змішувати його з гідрофобними полімерами, зокрема з поліпропіленом (ПП), без використання компатибілізаторів складної хімічної будови [15].

Крім того, встановлено, що ПВП інтеркалює монтморилоніт [16, 17], а це є основою створення термопластичних нанокмползитів, зокрема на основі ПА6 і сумішей поліаміду із поліпропіленом.

Мета цієї роботи – одержати нанокмползити на основі ПА6 та інтеркальованого полівінілпіролідом ММТ осадженням із розчину в мурашиній кислоті і дослідити їх структуру. За нашими припущеннями, перспективним є метод змішування ПА6 з інтеркальованим ММТ у мурашинокислому розчині. У мурашиній кислоті розчиняються і ПА-6, і монтморилоніт-полівінілпіролідонова суміш (МПС), що передбачає однорідне молекулярне змішування.

Матеріали та методи досліджень

У роботі використано поліамід марки ПА6-210/310 (фірми “Гродно-Азот”, Білорусь) з ПТР_{230/2,16} = 19 г/10 хв, температурою плавлення 215 °С, густиною ρ_{20} =1,12 г/см³. Перед використанням ПА-6 сушили у вакуумі за температури 90 °С впродовж 2 год.

Полівінілпіролідон (ПВП) з молекулярною масою 12600±2700, температурою розм'якшення 140–160 °С, густиною за 20 °С 1,19 г/см³, перед змішуванням сушили у вакуумі за температури 60–70 °С впродовж 2–3 год.

Монтморилоніт марки Fluka 69911 (SIGMA-ALDRICH) з площею поверхні 250 м²/г та рН – 4–5.

Використано хімічно чисті розчинники, такі як ацетон, бензен і 85 % мурашина кислота.

Для покращення сумісності монтморилоніту з термопластичними полімерами його попередньо інтеркалювали полівінілпіролідом у співвідношенні ММТ:ПВП=1:5 (МПС) у водному розчині в ультразвуковому полі [15, 16].

Нанокмползит на основі ПА6 та МПС одержували так. Спочатку розчиняли 15 г ПА6 в 100 мл 85 % мурашиної кислоти. Розчинення здійснювали за допомогою електромагнітної мішалки впродовж 2–3 год без нагрівання. Після повного розчинення ПА6 до розчину додавали МПС. Суміш ретельно перемішували до утворення стійкого колоїдного розчину. Осадження полімерного комплексу здійснювали ацетон-бензеновою сумішшю (ацетон:бензен=1:1 об. ч.). Осад відфільтровували, промивали ацетоном і сушили у вакуумі (10 Па) спочатку за температури 80 °С впродовж 8 год, потім за температури 105 °С протягом 2 год. Отримали нанокмползит у вигляді білого тонкодисперсного порошку (рис. 1). Для порівняльних досліджень одержували чистий ПА6 аналогічним осадженням з розчину в мурашиній кислоті.



Рис. 1. Нанокмползит на основі ПА6/МПС, одержаний осадженням із розчину

Зразки нанокмползитів у вигляді дрібнодисперсного порошку досліджували за допомогою ІЧ-спектроскопії у середовищі вазелінового масла за допомогою спектрометра SPECORD

М-80 (Carl Zeiss Jena, Німеччина). Спектри знімали після десяти сканувань з роздільною здатністю 4 см^{-1} в діапазоні $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$.

Рентгенографічні дослідження здійснювали на дифрактометрі ДРОН-4-07. Використовували опромінювальні лампи з мідним анодом ($\lambda = 1,54018 \text{ \AA}$, 35 kV, 20 mA) і Ni-фільтром. Дослідження виконували в області кутів 2θ від 4 до 45° , час вимірювання імпульсів 8 с. Швидкість переміщення зразка і детектора становила $1^\circ/\text{хв}$.

Мікроструктуру одержаних зразків досліджували на растровому вимірювальному електронному мікроскопі марки РЕМ-106 української фірми "Selmi". Діапазон зміни прискорювальної напруги становив 0,2–40 кеВ, діапазон збільшення – 10–300 000 і роздільна здатність не більше ніж 5,0 нм. Мікроскоп може працювати в режимі вторинних та відбитих електронів. Для досліджень використано порошкоподібні зразки нанокompatитів. Перед встановленням зразків у вакуумну камеру мікроскопа їх поверхню

напилували тонким шаром золота для отримання електропровідної плівки. Дослідження здійснювали за низького вакууму (60 Па).

Результати досліджень та їх обговорення

Дифрактограми зразків, одержаних із розчину нанокompatитів ПА-6/МПС та чистого ПА6, осадженого з розчину, практично не відрізняються (рис. 2) і зовсім не характерні для ММТ. Це може свідчити про те, що невеликі кількості доданого МПС під час осадження з розчину в мурашиній кислоті практично не впливають на надмолекулярну структуру полімерної матриці ПА-6. Тобто відбувається повна ексfolіація ММТ у нанокompatиті й перехід його в аморфну фазу, що сприяє, своєю чергою, підвищенню термостійкості нанокompatиту порівняно з чистим ПА-6. МПС, як було описано раніше [16], також характеризується аморфною структурою.

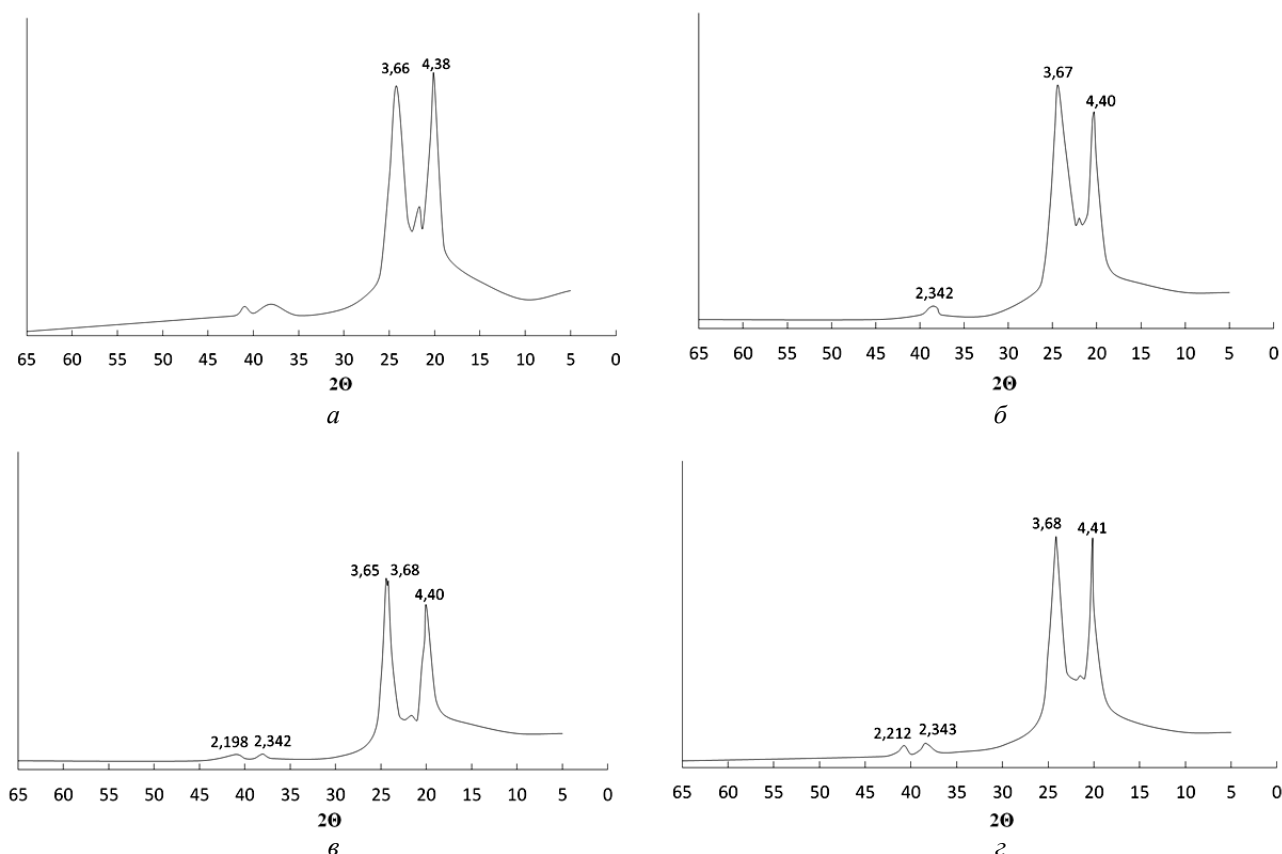


Рис. 2. Дифрактограми ПА6 та нанокompatитів ПА6/МПС, одержаних з розчину: а – ПА6; б – ПА6/МПС = 95/5 м.ч.; в – ПА6/МПС = 90/10 м.ч.; г – ПА6/МПС = 80/20 м.ч.

Однак на деякі відмінності на дифрактограмах нанокompatитів ПА-6/МПС варто вказати.

На дифрактограмі чистого ПА6 (рис. 2, а) спостерігаємо типову кристалічну структуру

поліаміду: наявні моноклінні фази $\alpha(200)$ за $2\theta = 20,1^\circ$, $\alpha(002)$ за $2\theta = 24,2^\circ$ і гексагональна фаза $\gamma(200)$ за $2\theta = 21,7^\circ$. На дифрактограмах нанокмполитів ПА-6/МПС (рис. 2, б-г) фази α також є, але пік гексагональної фази $\gamma(200)$ істотно зменшений і його інтенсивність зменшується зі зростанням вмісту МПС у нанокмполиті. Крім того, інтенсивності піків моноклінних фаз α на дифрактограмах нанокмполитів також дещо відрізняються від аналогічних піків на дифрактограмі ПА6. Такі відмінності можуть свідчити про фізичну взаємодію між компонентами нанокмполиту в форміатному розчині.

Підтвердженням утворення за розробленою методикою нанокмполитів ПА6/МПС є ІЧ-спектроскопічний аналіз ПА6 та нанокмполитів (рис. 3). На ІЧ-спектрах зразків нанокмполитів

(рис. 3, б-г) наявні смуги поглинання за $1652\text{--}1664\text{ cm}^{-1}$, характеристичні для валентних коливань циклічної амідної групи в структурі лактаму гетероциклу ПВП, а також за $1280\text{--}1282\text{ cm}^{-1}$, які є характеристичними для площинних деформаційних коливань зв'язку С-Н у структурі ПВП [18]. На ІЧ-спектрах зразка ПА6 такі характеристичні смуги поглинання відсутні, натомість наявні всі смуги поглинання, характерні для поліаміду. ІЧ-спектроскопічний аналіз підтвердив наявність ПВП у зразках нанокмполитів ПА6/int-ММТ. Це свідчить про те, що ПВП у нанокмполитах є фізично зв'язаним з ПА6 і ММТ, тому не вимивається ацетон-бензеновою сумішшю під час осадження. Отже, можна стверджувати, що у одержаних нанокмполитах плитки ММТ розосереджені й фізично поєднані з поляризованими групами циклу ПВП.

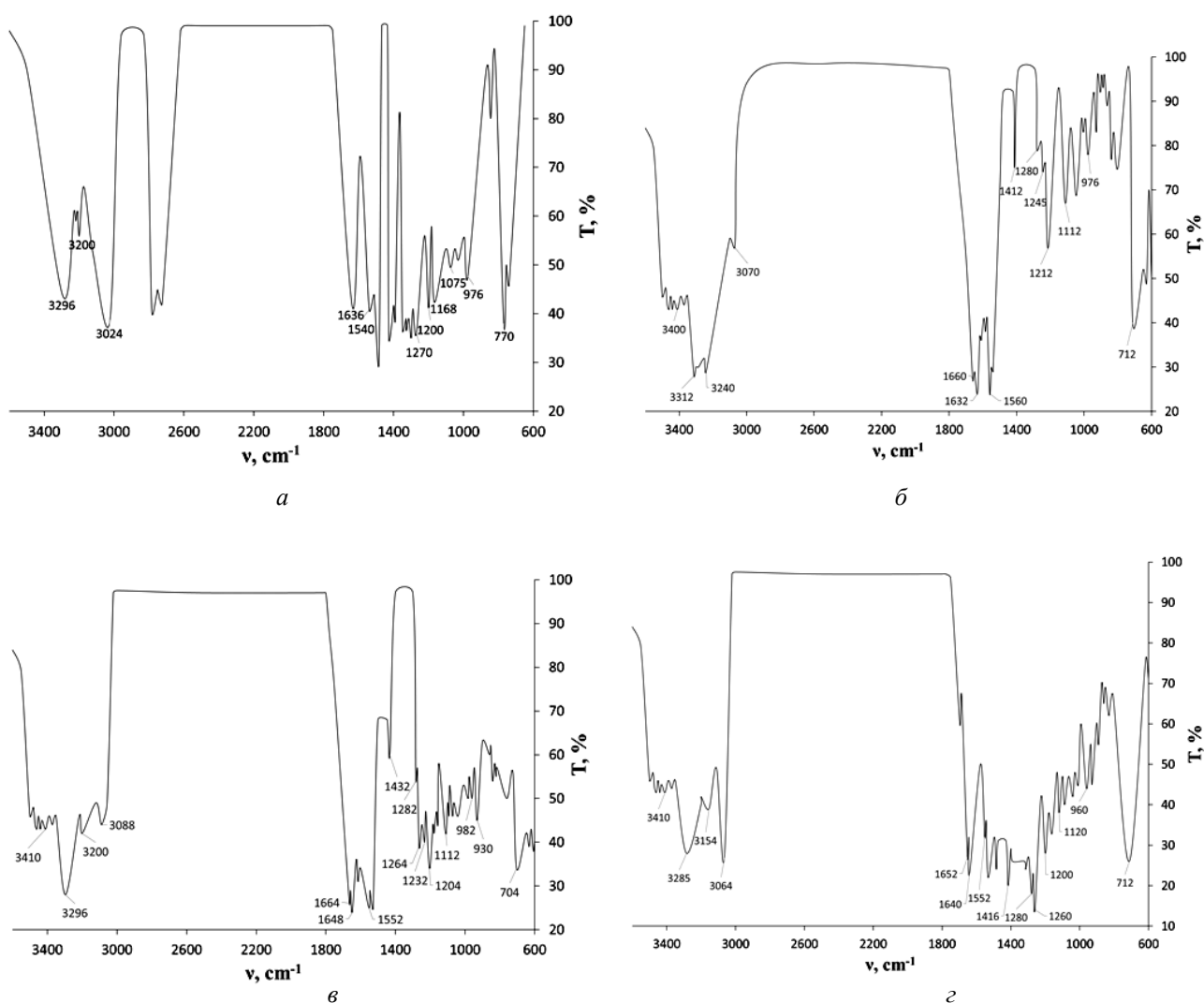


Рис. 3. ІЧ-спектри ПА6 та нанокмполитів ПА6/МПС, одержаних з розчину:
 а – ПА6; б – ПА6/МПС = 95/5 м.ч.; в – ПА6/МПС = 90/10 м.ч.; г – ПА6/МПС = 80/20 м.ч.

Варто відзначити, що залежно від вмісту МПС в ПА6 на ІЧ спектрах композитів можна спостерігати гіпсохромні та батохромні зміщення окремих характеристичних смуг поглинання. Наприклад, смуга поглинання за 3296 см^{-1} , яка є характеристичною для валентних коливань групи $=\text{NH}$, за вмісту МПС 5 % мас. зміщується у короткохвильову область спектра (гіпсохромне зміщення) і проявляється за 3312 см^{-1} (рис. 3, б). Зі зростанням вмісту МПС в композиті до 20 % мас. ця смуга поглинання зміщується у довгохвильову область спектра (батохромне зміщення) і проявляється за 3285 см^{-1} (рис. 3, з). Також в області $3024\text{--}3296\text{ см}^{-1}$ на ІЧ-спектрах нанокompозитів (рис. 3, б–з) спостерігається розширення смуг поглинання і поділ їх на окремі рефлекси. Для інших смуг поглинання за $1636, 1560, 1412, 1200, 976\text{ см}^{-1}$, які є характеристичними для ПА6, також можна спостерігати гіпсохромні або батохромні змі-

щення залежно від вмісту МПС у композиті. Зі зростанням вмісту МПС у композиті на ІЧ-спектрах композитів можна спостерігати гіпсохромні та батохромні зміщення смуг поглинання за 1660 і 1280 см^{-1} , які є характеристичними для ПВП, а також розділення окремих смуг поглинання у композитах. Такі зміщення, розширення і розділення смуг поглинання можна пояснити різною фізичною взаємодією ПВП з ПА6 і ММТ залежно від співвідношення компонентів.

Про розподілення МПС у матриці ПА6 та формування структури утворених нанокompозитів свідчать СЕМ-зображення одержаних зразків. СЕМ аналіз здійснювали на зламах гранул нанокompозиту ПА6/МПС = 90/10, одержаного в розплаві, та з використанням дрібнодисперсних порошоків нанокompозитів ПА6/МПС зі співвідношенням компонентів 95/5, 90/10 і 80/20 м.ч., отриманих із розчину в мурашиній кислоті (рис. 4).

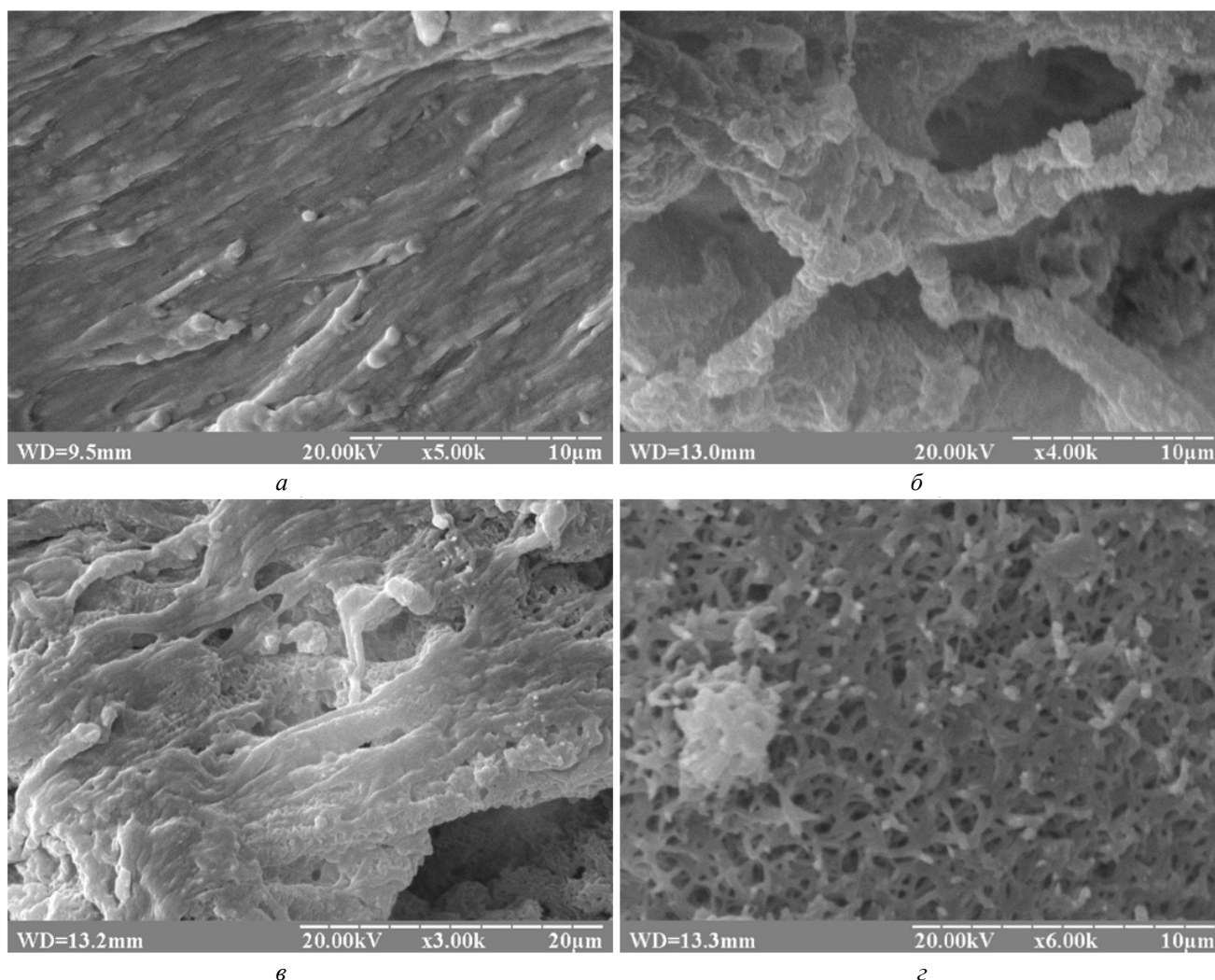


Рис. 4. СЕМ-зображення зразків нанокompозитів: а – ПА6/МПС = 90/10 м.ч., одержаний в розплаві; та одержані з розчину: б – ПА6/МПС = 95/5 м.ч.; в – ПА6/МПС = 90/10 м.ч.; з – ПА6/МПС = 80/20 м.ч.

Як бачимо, в розплаві (рис. 4, а) утворився композит з орієнтованою в напрямку течії структурою з вкрапленнями частинок МПС. Розміри частинок МПС коливаються від 250 до 500 нм, а їх розподіл доволі рівномірний. Щоб отримати нанокompозити з розчину, в мурашиній кислоті формували нанокompозити з відмінною структурою залежно від вмісту МПС в ПА6. Зокрема, можна зауважити, що зі збільшенням вмісту МПС в ПА6 від 5 до 20 % мас. розміри частинок МПС зменшуються, їх розподіл стає одноріднішим, а структура нанокompозиту рихлішою (рис. 4, б, в). За вмісту МПС в ПА6 20 % мас. розміри розподілених у полімерній матриці частинок нанонаповнювача містяться у межах від 100 до 200 нм (рис. 4, г). Разом з тим, такий нанокompозит має фібрилярну структуру із розмірами комірок 100–200 нм. За вмісту МПС в ПА6 10 % мас. розміри розподілених частинок МПС становлять від 250 до 500 нм (рис. 4, в), що збігається із розмірами частинок МПС, які розподілені в матриці ПА6 під час одержання композиту в розплаві за аналогічного вмісту нанонаповнювача (рис. 4, а). На СЕМ-зображеннях зразка нанокompозиту із вмістом МПС 5 % мас. вкраплень частинок нанонаповнювача не помітно (рис. 4, б).

Висновки

Розроблено новий метод одержання нанокompозитів на основі поліаміду-6 та інтеркальованого за допомогою ПВП монтморилоніту, який полягає у змішуванні компонентів у розчині мурашиної кислоти.

За допомогою ІЧ-спектроскопічного аналізу підтверджено наявність ПВП у структурі одержаних з розчину в мурашиній кислоті нанокompозитів ПА6/МПС незалежно від співвідношення компонентів. Встановлено, що залежно від вмісту МПС у ПА6 між компонентами нанокompозиту відбувається різна фізична взаємодія, що на ІЧ-спектрах зразків проявляється гіпсохромними і батохромними зміщеннями характеристичних смуг поглинання.

Рентгенографічні дослідження показали, що одержані осадження із розчину в мурашиній кислоті нанокompозити ПА6/МПС мають надмолекулярну структуру, подібну до ПА6, також осадженого з розчину в мурашиній кислоті. Основні відмінності на дифрактограмах зразків із

різним вмістом МПС полягають у різній інтенсивності піків моноклінної та гексагональної фаз ПА6.

СЕМ аналіз зразків нанокompозитів, одержаних з розчину, підтвердив утворення різної структури залежно від вмісту інтеркальованого ММТ. Зокрема, за вмісту МПС в ПА6 20 % мас. утворюється фібрилярна структура з розмірами комірок 100–200 нм та однорідно розподіленими частинками нанонаповнювача розмірами 100–200 нм.

References

1. Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8(5), 1185–1189. doi: 10.1557/jmr.1993.1185
2. Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8(5), 1179–1184. doi: 10.1557/jmr.1993.1179
3. Sinha, S., Song, T., Wan, X., & Tong, Y. (2009). Scratch and normal hardness characteristics of polyamide 6/nano-clay composite. *Wear*, 266(7–8), 814–821. doi: 10.1016/j.wear.2008.12.010
4. Wang, C., Li, Y., Hu, G., & Cao, D. (2015). Synergistic flame retardant effects of composites containing organic montmorillonite, Nylon 6 and 2-cyclic pentaerythritol octahydrogen tetraphosphate-4,6-benzene sulfonic acid sodium ammonium-triazine. *New Carbon Materials*, 30(2), 186–192. doi: 10.1016/s1872-5805(15)60184-6
5. Chen, J., Beake, B., Bell, G., Tait, Y., & Gao, F. (2016). Investigation of the nanomechanical properties of nylon 6 and nylon 6/clay nanocomposites at sub-ambient temperatures. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11(9), 695–706. doi: 10.1080/17458080.2015.1136847
6. Dasari, A., Yu, Z., Mai, Y., & Kim, J. (2008). Orientation and the extent of exfoliation of clay on scratch damage in polyamide 6 nanocomposites. *Nanotechnology*, 19(5), 055708. doi: 10.1088/0957-4484/19/05/055708
7. Bazmara, M., Silani, M., & Dayyani, I. (2021). Effect of functionally-graded interphase on the elastoplastic behavior of nylon-6/clay nanocomposites; a numerical study. *Defence Technology*, 17(1), 177–184. doi: 10.1016/j.dt.2020.03.003
8. Bilotti, E., Zhang, R., Deng, H., Quero, F., Fischer, H., & Peijs, T. (2009). Sepiolite needle-like clay for PA6 nanocomposites: An alternative to layered silicates? *Composites Science and Technology*, 69(15–16), 2587–2595. doi: 10.1016/j.compscitech.2009.07.016
9. Fornes, T., Hunter, D., & Paul, D. (2004). Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer*, 45(7), 2321–2331. doi: 10.1016/j.polymer.2004.01.061

10. Kiliaris, P., Papaspyrides, C., & Pfaendner, R. (2009). Influence of accelerated aging on clay-reinforced polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability*, 94(3), 389–396. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.11.016
11. Araujo, E., Leite, A., Paz, R., Medeiros, V., Melo, T., & Lira, H. (2011). Polyamide 6 Nanocomposites with Inorganic Particles Modified with Three Quaternary Ammonium Salts. *Materials*, 4(11), 1956–1966. doi: 10.3390/ma4111956
12. McAdam, C., Hudson, N., Liggit, J., & Pethrick, R. (2008). Synthesis and characterization of nylon 6/clay nanocomposites prepared by ultrasonication and in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(4), 2242–2251. doi: 10.1002/app.25599
13. Seltzer, R., Mai, Y., & Frontini, P. (2012). Creep behaviour of injection moulded polyamide 6/organoclay nanocomposites by nanoindentation and cantilever-bending. *Composites Part B: Engineering*, 43(1), 83–89. doi: 10.1016/j.compositesb.2011.04.035
14. Gnatowski, A., Suberlak, O., Postawa, P. (2006). Functional materials based on PA6/PVP blends. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 18, 91–94.
15. Krasinskyi, V., Kochubei, V., Klym, Y., & Suberlyak, O. (2017). Thermogravimetric research into composites based on the mixtures of polypropylene and modified polyamide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4(12 (88)), 44–50. doi: 10.15587/1729-4061.2017.108465
16. Krasinskyi, V., Suberlyak, O., Dulebová, E., & Antoniuk, V. (2017). Nanocomposites on the Basis of Thermoplastics and Montmorillonite Modified by Polyvinylpyrrolidone. *Key Engineering Materials*, 756, 3–10. doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.756.3
17. Krasinskyi, V., Gajdos, I., Suberlyak, O., Antoniuk, V., & Jachowicz, T. (2019). Study of the structure and thermal characteristics of nanocomposites based on polyvinyl alcohol and intercalated montmorillonite. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 089270571987919. doi: 10.1177/0892705719879199
18. Baganizi, D., Nyairo, E., Duncan, S., Singh, S., Dennis, V. Interleukin-10 Conjugation to Carboxylated PVP-Coated Silver Nanoparticles for Improved Stability and Therapeutic Efficacy. (2017). *Nanomaterials*, 7(7), 165. doi: 10.3390/nano7070165

V. V. Krasinskyi, O. V. Suberlyak, V. M. Zemke, M. V. Chekailo, M. O. Pankiv

Lviv Polytechnic National University,
Department of Chemical Technology of Plastics Processing

OBTAINING OF NANOCOMPOSITES BASED ON MONTMORILLONITE AND POLYAMIDE IN SOLUTION

The method of obtaining nanocomposites based on polyamide-6 and montmorillonite intercalated by polyvinylpyrrolidone by precipitation from a solution in formic acid was developed in the work. The structure and physical interaction between the components of nanocomposites were studied by the methods of XRD, IR spectroscopic, and microscopic analyzes. The presence of polyvinylpyrrolidone in the structure of nanocomposites obtained from the solution was confirmed by IR spectroscopic analysis. Using SEM images, it was established that exfoliated montmorillonite particles with sizes from 100 to 200 nm are present in the structure of nanocomposites.

Key words: polyamide; montmorillonite; polyvinylpyrrolidone; nanocomposite; structure; modification in solution.