

УДК 541.183.2.678

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 12, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ Cr₂O₃

Е.С. Шаповал^а, В.В. Зуев^а^а Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия, katenka-shapoval@yandex.ru

Аннотация. Методом полимеризации *in situ* получены полимерные композиты на основе матрицы полиамида 12, наполненные 0,1–10 вес.% наноразмерными частицами Cr₂O₃. В результате выполненных исследований был разработан метод синтеза полимерных нанокompозитов на основе матрицы полиамида 12, наполненной наноразмерными магнитными частицами Cr₂O₃, обеспечивающий равномерное встраивание наполнителя в полимерную матрицу без образования агломератов наночастиц. Проведены механические испытания на сжатие образцов и показано, что механические свойства полимерных композитов (модуль Юнга, предельная прочность) понижаются на 20–30% по сравнению с немодифицированным полиамидом 12, синтезированным по выбранной методике. С помощью электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии определено влияние наполнителя на морфологию и кинетику кристаллизации полимерных нанокompозитов. Получены значения степени кристаллизации, константы скорости кристаллизации для различных интервалов переохлаждения и параметры уравнений Аврами. Показано, что первичная нуклеация происходит по атермическому механизму и наноразмерные частицы не являются зародышами кристаллообразования. Установлено, что наночастицы встраиваются в полимерную матрицу и равномерно распределяются в кристаллитах. Результаты работы могут быть полезны при создании сенсоров электрических и магнитных полей, создании микроразмерных механических устройств, а также использованы при разработке новых материалов для 3D-принтеров.

Ключевые слова: наночастицы Cr₂O₃ оксида хрома (III), полимерные нанокompозиты, механические характеристики нанокompозитов, кинетика кристаллизации, уравнение Аврами.

CRYSTALLIZATION KINETICS OF POLYMERIC NANOCOMPOSITES BASED ON POLYAMIDE 12 MODIFIED BY Cr₂O₃ NANOPARTICLES

E.S. Shapoval^a, V.V. Zuev^a^a ITMO University, 197101, Saint Petersburg, Russia, katenka-shapoval@yandex.ru

Abstract. *In situ* polymerization method is used for obtaining polymeric composites based on polyamide12 matrix (PA 12), filled with Cr₂O₃ nanoparticles. The carried out researches result in synthesis method development for polymeric nanocomposites based on PA 12 matrix filled with nano-sized Cr₂O₃ magnetic particles providing uniform embedding of the filler into polymeric matrix without formation of nanoparticles agglomerates. Mechanical tests on samples compression are carried out. It is shown that mechanical properties of polymeric composites (Young's modulus, durability limit) are decreased for 20-30 % as compared with not modified PA 12 synthesized by means of the chosen method. The influence of the filler on crystallization morphology and kinetics of polymeric nanocomposites is determined by electron microscopy and differential scanning calorimetry. The values of crystallization degree, crystallization rate constant for different supercooling intervals and parameters of Avrami equation are obtained. The initial nucleation is shown to be going on according to non-thermal mechanism, and nanoparticles are not the germs of crystallization. It is stated that nanoparticles are embedded into polymeric matrix and uniformly allocated in crystallites. Research results can find their application at creation of electric and magnetic fields, micro-sized mechanical devices, and at development of new materials for 3D printers.

Keywords: nanoparticles of chromium (III) oxide Cr₂O₃, polymeric nanocomposites, mechanical properties of nanocomposites, crystallization kinetics, Avrami equation.

Введение

Создание инженерных конструкционных материалов, которые могут быть использованы как датчики в различных сенсорных устройствах, является одним из основных направлений современной науки о материалах [1, 2]. Перспективным в этом направлении является получение полимерных композитных материалов, которые сочетают в себе гибкость, легкую перерабатываемость и прозрачность, восприимчивы к электромагнитным воздействиям и обладают электропроводностью. Восприимчивость к действию магнитных полей может быть придана полимерам путем введения магнитных частиц [3]. При правильном методе синтеза композитов наноразмерность обеспечивает однородное распределение наполнителя в объеме полимера и достижение желаемых свойств при относительно малом (доли весовых процентов) количестве модификатора [4].

В качестве объекта исследований для получения нанокompозитов авторами был выбран наноразмерный оксид хрома (III). Этот материал обладает набором привлекательных характеристик – легко диспергируется в полимерах, являясь зеленым пигментом, придает материалу устойчивость к истиранию, является связующим для композитов с повышенной термостойкостью, обладает свойствами полупроводника и является антиферромагнетиком с температурой Нееля немногим выше 27°C [5]. Полиамид 12 (ПА-12) является конструкционным материалом с высокими механическими характеристиками, который легко окрашивается различными пигментами, поэтому он и был выбран в качестве полимерной матрицы [6, 7]. В качестве зеленого красителя для ПА-12 используется и оксид хрома (III) [8]. При этом окрашивание полимеров производится смешением готового ПА-12 с пигментом в расплаве. В то же время синтез композитов с целью создания новых материалов на основе ПА-12 до сих пор не проводился, хотя полимер-

ные композиты, наполненные наноразмерным оксидом хрома (III), известны (на основе полиамида 6, полистирола и полиметилметакрилата [9]). Известны лишь работы, посвященные исследованию кинетики полимеризации додекалактама (мономер ПА-12) в присутствии оксида хрома (III) [10].

Целью настоящей работы является синтез и изучение механических свойств полимерных нанокompозитов на основе ПА-12, модифицированного наноразмерными частицами Cr_2O_3 . Так как степень кристалличности полимера влияет на его оптические, механические и диэлектрические свойства [11], то в работе изучаются степень кристалличности композитов при различном уровне наполнения и кинетика кристаллизации композитов в различных условиях.

Экспериментальная часть

Наноразмерный Cr_2O_3 с размером частиц 1–5 нм был предоставлен ООО «ИнформТехСистемы» (ООО ИТС) (Санкт-Петербург, Россия). Наночастицы получались растворным методом с последующим термическим отжигом. Полимерные нанокompозиты получали методом полимеризации *in situ* [12] после смешивания наполнителя и мономера с использованием в качестве катализатора фосфорной кислоты и нагреванием в течение 12 ч при 300°C. Модуль Юнга и предел прочности определяли на разрывной машине UTS 10 (UTStestsysteme, Германия) при сжатии для образцов цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 20 мм в интервале нагрузок 0,1 Н до 20 кН при скорости сжатия 1 мм/мин. Все измерения проводились для серий не менее чем 5 образцов, полученных при разных синтезах нанокompозитов.

Калориметрические исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Температуры плавления определялись при скорости нагрева 10 °C/мин в токе инертного газа. Изотермическая кинетика кристаллизации изучалась по следующей методике: образцы нагревали до 180 °C (со скоростью 10 °C/мин) а затем быстро охлаждали (со скоростью 40 °C/мин) до температуры кристаллизации от 145 до 165 °C.

Электронные фотографии сколов композитов после напыления платиной получены на электронном сканирующем микроскопе Supra 55VP с увеличением 2000–150000 \times .

Инфракрасные спектры записаны на приборе Bruker Tensor 27 для порошков методом нарушенного полного внутреннего отражения.

Результаты и обсуждение

Важнейшей задачей при синтезе полимерных нанокompозитов является достижение равномерного распределения наноразмерного наполнителя в полимерной матрице, так как в противном случае все преимущества использования наноматериалов пропадают [13]. Для контроля распределения наполнителя нами была использована электронная спектроскопия (рис. 1).

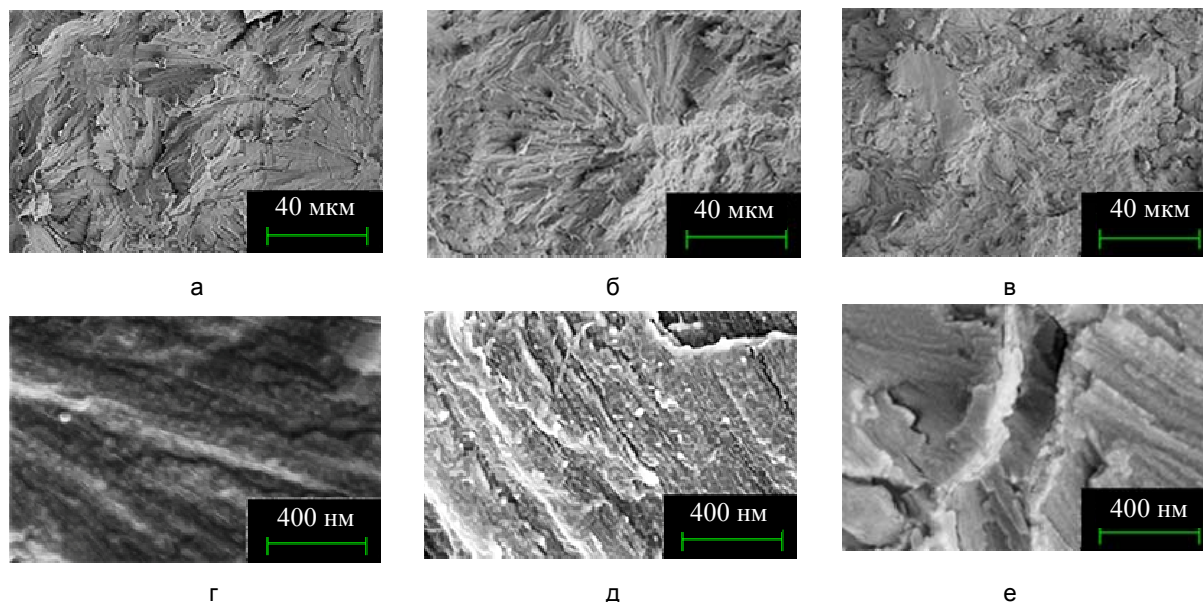


Рис. 1. Электронные микрофотографии сколов нанокompозитов: ненаполненный ПА-12 (а); ПА-12, содержащий: 1% Cr_2O_3 (б); 10% Cr_2O_3 (в); 1% Cr_2O_3 (г); 5% Cr_2O_3 (д); 10% Cr_2O_3 (е); а–в – увеличение 2000 \times ; г–е – увеличение 15000 \times

Как видно из рис. 1, г–е, даже при концентрации наноразмерного Cr_2O_3 10 мас.% не наблюдается какой-либо агрегации наполнителя, при этом сами частицы практически не удается обнаружить. Причину этого следует искать как в преимуществах разработанного нами метода синтеза полимерных нанокompозитов [12], так и в присущих Cr_2O_3 амфотерных свойствах и склонности образовывать устойчивые ком-

плексы с различными азотсодержащими лигандами [11], что способствует его совместимости с матрицей ПА-12. Однако может возникнуть опасение, что в процессе синтеза наночастицы растворяются в полимерной матрице либо, активно взаимодействуя с ней, вызывают ее деградацию. Чтобы исключить эту возможность, нами были записаны инфракрасные (ИК) спектры чистого ПА-12 и полимерных нанокомпозитов различного состава (рис. 2).

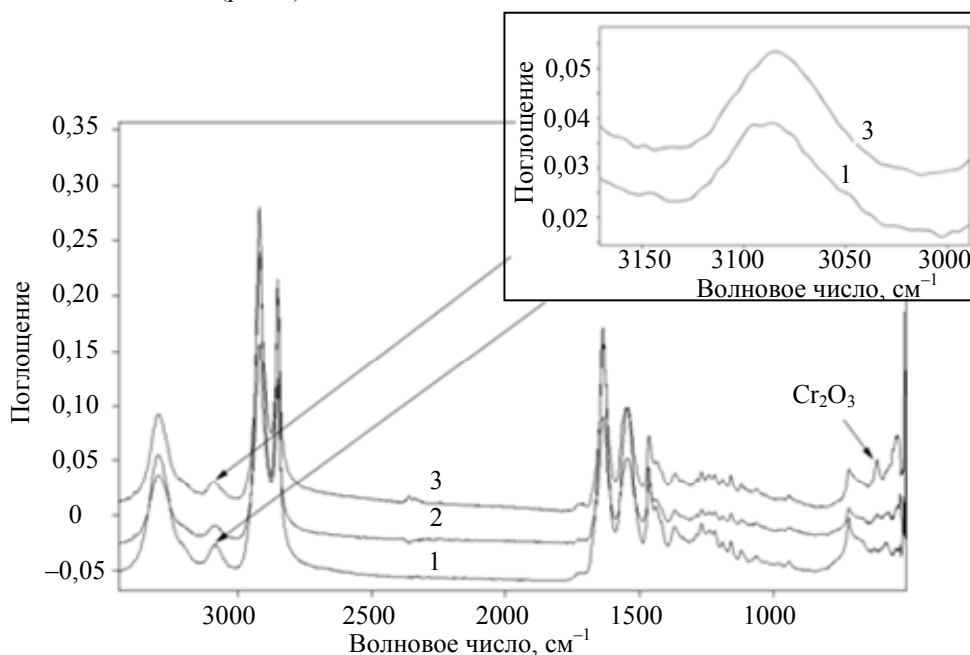


Рис. 2. Инфракрасные спектры ненаполненного ПА-12 (1); ПА-12, содержащий: 1% Cr_2O_3 (2); 10% Cr_2O_3 (3)

Сравнение ИК спектров показывает, что не наблюдается никаких признаков деградации полимерной основы, а в спектре композита с 10 мас.% Cr_2O_3 отчетливо проявляется полоса при 613 см^{-1} , которая отвечает отдельной фазе наноразмерного оксида хрома (III) [14]. Таким образом, разработанный нами метод синтеза полимерных нанокомпозитов позволяет получить системы с распределением наполнителя на уровне отдельных частиц. Это позволяет перейти к анализу влияния наполнителя на механические свойства полимерных композитов. На рис. 3 и в таблице представлены результаты механических испытаний.

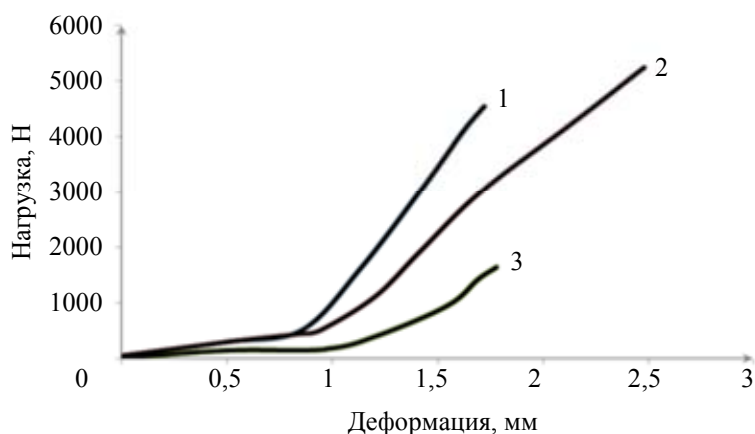


Рис. 3. Кривые сжатия для ПА-12, наполненного Cr_2O_3 , с концентрацией: 0,1% (1), 1% (2) и 10% (3)

Как видно из рис. 3, нанокомпозиты обладают худшими механическими свойствами по сравнению с ПА-12, полученным в аналогичных условиях. Чтобы выяснить причину падения механических характеристик, нами были изучены особенности формирования кристаллической структуры нанокомпозитов, которая для частично-кристаллических полимеров оказывает существенное влияние на механические характеристики. Анализ электронных микрофотографий (рис. 1, а–в) показывает, что как ПА-12, так и нанокомпозиты являются высококристаллическими полимерами сходной морфологии. В то же время для нанокомпозита с 10 мас.% Cr_2O_3 отчетливо проявляется новая фаза (рис. 1, в), присутствие которой не наблюдалось в ПА-12. Известно, что ПА-12 может существовать в виде двух кристаллических модификаций – α и γ [15]. α -модификация ПА-12 является более высокоплавкой и отличается более высокими

механическими свойствами, тогда как γ -модификация придает ПА-12 большую пластичность. Признаком α -модификации ПА-12 является пик плавления, снятый при помощи дифференциального сканирующего калориметра (ДСК), на термограмме при 174°C (рис. 4) и наличие полосы амидной связи в ИК спектре при 3060 см^{-1} (рис. 2) [15].

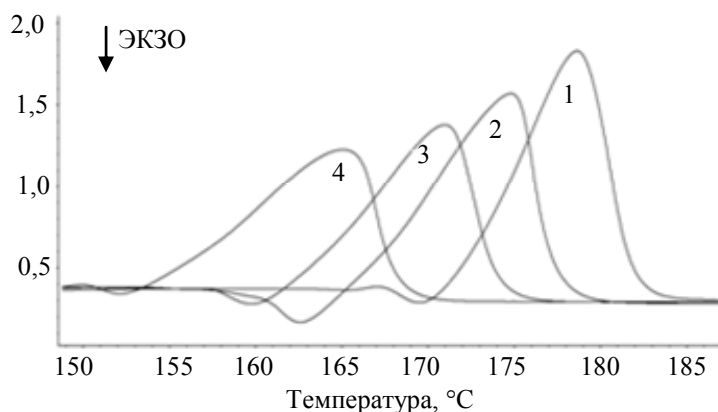


Рис. 4. ДСК термограмма плавления для ненаполненного ПА-12 (1); ПА-12, содержащего: 1% Cr_2O_3 (2); 5% Cr_2O_3 (3); 10% Cr_2O_3 (4). Стрелкой показано направление экзотермического процесса

Введение наноразмерного Cr_2O_3 в матрицу ПА-12 приводит к снижению температуры плавления композитов до 164°C (температура плавления γ -модификации) (рис. 4) и смещению составной полосы амидной связи в ИК спектре к 3080 см^{-1} (рис. 2). Таким образом, введение наноразмерного Cr_2O_3 в ПА-12 вызывает его кристаллизацию в γ -форме, что и приводит к падению механических свойств нанокompозитов. Подобный эффект у нанонаполнителей нередок. Например, наноразмерный оксид цинка, металлическое серебро, наноглины вызывают селективную кристаллизацию полиамида 6 в γ -форме, тогда как фуллерен C_{60} , углеродные нанотрубки, графит – в α -модификации [15].

Концентрация наполнителя	Модуль Юнга, ГПа	Прочность, МПа	Степень кристалличности, %	Показатель n в уравнении Аврами при температуре 158°C	Константа скорости кристаллизации при температуре 158°C, мин^{-1}
Ненаполненный ПА-12	0,97	55,6	63,0	2,8	1,87
0,1% Cr_2O_3	0,65	34,8	63,0	2,8	1,77
1% Cr_2O_3	0,48	45,4	53,0	1,9	2,89
5% Cr_2O_3	0,47	49,4	51,2	1,9	3,30
10% Cr_2O_3	0,36	13,0	54,3	2,9	2,38

Таблица. Свойства нанокompозитов

Нами была определена степень кристалличности синтезированных нанокompозитов:

$$\chi = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta H_{100}(1 - W_{\text{Cr}_2\text{O}_3})} \times 100\%,$$

где χ – степень кристалличности; $W_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ – массовая доля наполнителя; $\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота плавления композита; ΔH_{100} – теплота плавления ПА-12 при 100% кристалличности, равная 95 Дж/г [16]. Как видно из таблицы, степень кристалличности нанокompозитов ниже, чем у чистого ПА-12, синтезированного в тех же условиях. Чтобы понять причину этого, нами была изучена кинетика кристаллизации нанокompозитов в изотермических условиях. Как скорость кристаллизации рассматривалась величина, обратная времени достижения 10% степени кристалличности ($v = 1/\tau_{0,1}$). При этом скорость кристаллизации подчиняется кинетике первого порядка, а значит, константа скорости может быть определена как $k = \ln 2/\tau_{0,5}$ ($\tau_{0,5}$ – время достижения 50% степени кристалличности) [17]. Как видно из рис. 5, скорость кристаллизации практически не зависит ни от интервала переохлаждения, ни от концентрации наполнителя. Это косвенно говорит об атермической природе зародышеобразного при кристаллизации.

Для подтверждения этого нами был проведен анализ кристаллизации в соответствии с уравнением Аврами (зависимость степени кристалличности от времени) [17, 18]:

$$\chi = 1 - \exp[-Kt^n],$$

где K – константа скорости кристаллизации, t – время при заданной температуре, показатель n связан с механизмом зародышеобразования и роста кристаллов.

На рис. 6 показаны зависимости степени кристалличности от времени ($\lg(-\ln(1-\chi))$ от $\lg t$), которые позволяют определить значения n для исследованных нами систем. Эти зависимости линейны, следовательно, уравнение Аврами адекватно описывает кристаллизацию исследуемых систем при разных температурах и составах композитов. Полученные значения показателя n примерно одинаковы для ПА-12 и нанокompозитов и равны 2–3. Это значение соответствует механизму атермического зародышеобразования при кристаллизации в форме усеченной сферы [18], что подтверждается и формой кристаллитов (рис. 1).

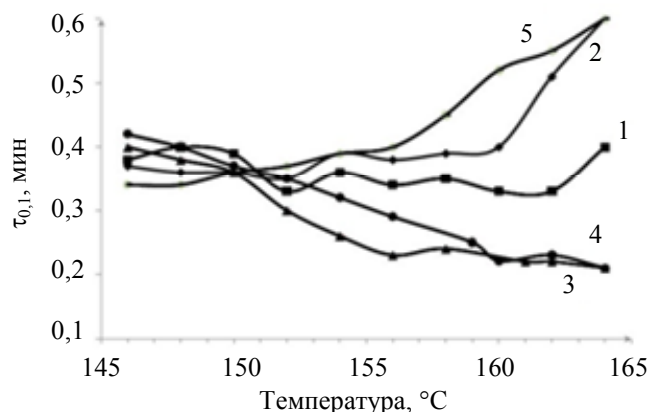


Рис. 5. Время 10% кристаллизации для ненаполненного ПА-12 (1); ПА-12, содержащего: 0,1 мас.% Cr₂O₃ (2); 1 мас.% Cr₂O₃ (3); 5 мас.% Cr₂O₃ (4); 10 мас.% Cr₂O₃ (5)

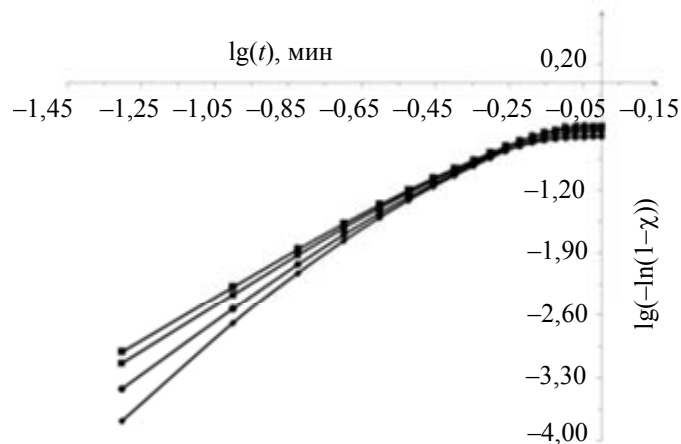


Рис. 6. Зависимость Аврами для степени кристалличности для нанокompозита 5 мас.% Cr₂O₃ при температурах: 159°C (1); 160°C (2); 162°C (3); 164°C (4)

Обсуждение результатов

Полученные результаты показывают активную роль наноразмерного оксида хрома (III) в формировании кристаллической структуры ПА-12, что полностью отсутствует в случае макроразмерного аналога [9]. Таким образом, наблюдается выраженный наноэффект наполнителя. В то же время наночастицы встраиваются в полимерную матрицу и никак не влияют на кинетику кристаллизации и механизм зародышеобразования, т.е. наночастицы не являются центрами роста кристаллов, а равномерно распределяются в кристаллитах. Это особенно важно при высоких степенях наполнения нанокompозитов, так как позволяет, сохраняя свойства полимеров (пластичность, стойкость к растрескиванию и ударопрочность), придавать композитам новые качества – восприимчивость к действию магнитных и электрических полей – и делает подобные нанокompозиты перспективными материалами для использования в различных сенсорных устройствах. Сохранение основных параметров кинетики кристаллизации позволяет использовать полученные композиты для замены ПА-12 в традиционных областях его использования без изменения существующих технологий, что особенно важно при их применении в 3D-принтерах, где как материал для изготовления полимерных деталей сложной геометрии широко используется ПА-12.

Заключение

В результате выполненных исследований был разработан метод синтеза полимерных нанокомпози- тов на основе матрицы полиамида 12, наполненной наноразмерными магнитными частицами Cr_2O_3 , обеспечивающий равномерное встраивание наполнителя в полимерную матрицу без образования агломе- ратов наночастиц. Изучены механические и термические свойства полученных нанокомпози- тов, а также кинетика кристаллизации в изотермическом режиме. Механические свойства нанокомпози- тов снижаются, что связано с изменением типа кристаллической формы полимерной матрицы. Введение наноразмер- ного Cr_2O_3 в полиамид 12 вызывает его кристаллизацию в γ -форме, что и приводит к падению механиче- ских свойств нанокомпози- тов. Этот эффект отличен от наблюдаемого при введении макроразмерных на- полнителей, где при сильном связывании наполнителя и матрицы происходит перенос прочностных свойств наполнителя на матрицу и наблюдается эффект усиления. Получены кинетические параметры кристаллизации полимерных нанокомпози- тов – скорость кристаллизации и константа скорости кристал- лизации. Показано, что введение наночастиц размерностью 1–5 нм практически не влияет на величину константы скорости. Как и для чистого полиамида 12, значения константы скорости кристаллизации со- ставляют 2–3 мин⁻¹. Полученный результат показывает, что при изготовлении литых изделий из данных нанокомпози- тов нет необходимости менять технологию, используемую для полиамида 12. Кинетика кри- сталлизации была успешно описана в рамках формализма Аврами. Показано, что первичная нуклиация происходит по атермическому механизму и наноразмерные частицы не являются зародышами кристалло- образования. В результате исследования выяснено, что наночастицы встраиваются в полимерную матри- цу и равномерно распределяются в кристаллитах. Результаты работы могут быть полезны при создании сенсоров электрических и магнитных полей, создании микроразмерных механических устройств, и ис- пользованы при разработке новых материалов для 3D-принтеров.

Литература

1. Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // *Nature*. 1996. V. 381. N 6584. P. 678–680.
2. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C. Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties // *Progress in Polymer Science*. 2010. V. 35. N 3. P. 357–401.
3. Yoo H., Moon S.-K., Hwang T., Kim Y.S., Kim J.-H., Choi S.-W., Kim J.H. Multifunctional magnetic nano- particles modified with polyethylenimine and folic acid for biomedical theranostics // *Langmuir*. 2013. V. 29. N 20. P. 5962–5967.
4. Zuev V.V. The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with fullerene C_{60} // *Polymer Engineering and Science*. 2012. V. 52. N 12. P. 2518–2522.
5. Makhlof S.A., Bakr Z.H., Al-Attar H., Moustafa M.S. Structural, morphological and electrical properties of Cr_2O_3 nanoparticles // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 2013. V. 178. N 6. P. 337–343.
6. Athreya S.R., Kalaitzidou K., Das S. Mechanical and microstructural properties of Nylon-12/carbon black composites: selective laser sintering versus melt compounding and injection molding // *Composites Science and Technology*. 2011. V. 71. N 4. P. 506–510.
7. Razzaq M.Y., Anhalt M., Frommann L., Weidenfeller B. Thermal, electrical and magnetic studies of magnet- ite filled polyurethane shape memory polymers // *Materials Science and Engineering A*. 2007. V. 444. N 1. P. 227–235.
8. Vuxbaum G., Pfaff G. *Industrial Inorganic Pigments*. 3rd ed. Wiley-VCH, 2005. 315 p.
9. Park D.-H., Hwang S.-J., Oh J.-M., Yang J.-H., Choy J.-H. Polymer-inorganic supramolecular nanohybrids for red, white, green, and blue applications // *Progress in Polymer Science*. 2013. V. 38. N 10–11. P. 1442–1486.
10. Горбунова Е.В., Деев Е.С., Куличихин С.Г., Рябов Е.А. Кинетические особенности полимеризации капро- и додекалактима в присутствии окислов титана, хрома, цинка и циркония // *Пластические мас- сы*. 1981. № 10. С. 12–19.
11. Зуев В.В., Иванова Ю.Г. Полимерные нанокомпози- ты на основе полиамида 6, модифицированного фуллероидными наполнителями // *Высокомолекулярные соединения*. 2011. Т. 53. № 5. С. 733–738.
12. Шаповал Е.С., Зуев В.В. Полимерные нанокомпози- ты на основе полиамида 12, модифицированного наночастицами // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2013. № 4 (86). С. 92–95.
13. Zhang J., Xu S., Kumacheva E. Polymer microgels: reactors for semiconductor, metal, and magnetic nano- particles // *Journal of American Chemical Society*. 2004. V. 126. N 25. P. 7908–7914.
14. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*. М.: Химия, 2000. 672 с.

15. Naffakh M., Marco C., Gomez M.A., Jimenez I. Novel melt-processable nylon 6/ inorganic fullerene-like WS₂ nanocomposites: complex isothermal crystallization kinetics and melting behaviour // *Materials Chemistry and Physics*. 2011. V. 128. N 1–2. P. 265–273.
16. Plummer C.J.G., Zanetto J.-E., Bourban P.-E., Manson J.-A.E. The crystallization kinetics of polyamide-12 // *Colloid and Polymer Science*. 2001. V. 279. N 4. P. 312–322.
17. Avrami M. Kinetics of phase change. I General theory // *The Journal of Chemical Physics*. 2004. V. 7. N 12. P. 1103–1112.
18. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Зарождение, рост и отжиг кристаллов. Т. 2. М.: Мир, 1979. 575 с.

Шаповал Екатерина Сергеевна – студент, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия, katenka-shapoval@yandex.ru

Зуев Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия, zuev@hq.macro.ru

Ekaterina S. Shapoval – student, ITMO University, 197101, Saint Petersburg, Russia, katenka-shapoval@yandex.ru

Vjacheslav V. Zuev – D.Sc., Professor, ITMO University, 197101, Saint Petersburg, Russia, zuev@hq.macro.ru

Принято к печати 15.05.14

Accepted 15.05.14