



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ПОЛИМЕРНО ИНЖЕНЕРСТВО”

инж. Петко Христов Кръстев

**СИНТЕЗ НА СЪПОЛИМЕРИ И КОМПОЗИТНИ
МАТЕРИАЛИ НА ОСНОВАТА НА ПОЛИАМИД-6 С
ВЪЗМОЖНИ ПРИЛОЖЕНИЯ ПРИ RIM ТЕХНОЛОГИЯТА**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 4.2. Химически науки (Химия на високомолекулярните
съединения)

Научен ръководител: проф. дтн. Николай Дишовски

Научно жури:

1. доц. д-р Маргарита Симеонова – председател, рецензент
2. проф. дн. Петър Петров – рецензент
3. проф. дтн. Николай Дишовски
4. проф. дхн. Станислав Рангелов
5. доц. д-р Даринка Христова

София, 2016

Дисертационният труд е изложен на 113 страници, съдържа 48 фигури, 7 таблици и 38 схеми. Цитирани са 124 литературни източника. Номерата на фигурите, таблиците и схемите в автореферата съответстват на тези в дисертацията. Резултатите са публикувани в 2 научни статии.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на катедрен научен съвет на научното звено на катедра „Полимерно инженерство”, състояло се на 15.12.2015г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 18.04.2016г. от 14.00 часа в зала 210, ет.2, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувалите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Използвани съкращения

Полиамид-6 – **ПА-6**

ϵ -капролактама – **ϵ -CL**

Полипропилен гликол-**ППГ**

Борен карбид- **B₄C**

Натриева сол на капролактама – **Na-CL**

N-ацетилкапролактама - **AcCL**

Изофорон диизоцианат - **ИФ**

Макроактиватор - **МА**

Инфрачервена спектроскопия- **ИЧ**

Инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация- **FTIR**

Ядреномагнитен резонанс - **¹H ЯМР**

Степен на превръщане - **$\bar{X}_n$**

Активираща енергия на деструкция - **E_a**

Молекулна маса - **M_v**

Време на полимеризация - **t**

Диференциална сканираща калориметрия - **ДСК**

Температура на встъпяване - **T_g**

Температура на топене - **T_m**

Енталпия на топене - **ΔH_f**

Степен на кристалност от ДСК - **α_{dsc}**

Динамичен механичен термичен анализ - **ДМТА**

Модул на еластичност – **G'**

Тангенс на ъгъла на механичните загуби – **Tan delta (tg δ)**

Термогравиметричен анализ - **ТГА**

Начална температура на деструкция - **T_{in}**

Максимална температура на деструкция - **T_{wmax}**

Широкоъглова рентгенова дифракция - **ШЪРД**

Степен на кристалност от ШЪРД - **$\alpha_{шърд}$**

Сканираща електронна микроскопия - **СЕМ**

Reaction Injection Moulding-**RIM**

Въведение и Теза

Днес, по-малко от век, когато първоначалната дефиниция за полимер е изказана от Херман Щаудингер, полимерите, съответно пластмасите и композитните материали присъстват навсякъде около нас. В ежедневието, медицината, хранителната индустрия, транспорта (авто, авио, воден), космическата и отбранителна индустрии, навсякъде срещаме полимерите под една или друга форма. Наред с развитието на металните и силикатните композити, полимерните такива представляват един от основополагащите фактори за развитието на електрониката и информационните технологии. Или ако казваме, че 21-ви век е векът на компютърните технологии, то той би бил немислим без огромния набор от материали с уникални, зададени характеристики, позволяващи ускореното развитие на индустрията. На практика, основните класове полимери са създадени за около 50 години, а оттам усилията са насочени за преодоляване недостатъците на стандартните полимери, което откри широко поле за изследване процесите на съполимеризация и модифициране. Различните клонове на индустрията се нуждаят от материали със специфични свойства, на които обикновените полимери, а дори вече и съполимери не могат да отговорят. Затова, наблюдаваме многокомпонентни системи, съдържащи различни по своята природа модификатори, така щото крайният композитен материал да притежава точно програмирани свойства.

И днес едни от най-често използваните инженерни полимери са полиамидите и в частност Полиамид-6, респ. съответните пластмаси и композити на тяхна база. Въпреки, че самият ПА-6 е открит през далечната 1938г., то добрите му физико-механични характеристики го правят изключително подходящ за основа на различни композитни системи. Суровината за производство (ϵ -капролактam) е относително евтина и достъпна, а процесът на хидролитична полимеризация е достатъчно добре проучен и оптимизиран. От друга страна, именно от гледна точка на самото получаване следват и някои недостатъци за получаване на съответните композитни материали на основата на ПА-6. На първо място, за да се подобри неговата еластичност и якостните му характеристики е необходима съответна модификация и независимо от природата на модификатора (еластомер, стъклени нишки и пр.), то ПА-6 трябва да премине през съответното оборудване за смесване на компонентите. Примерно, при наличие на остатъчна влага в изходния полимер започва деструкция на полимерната верига, а впоследствие и при самата преработка се наблюдава намаляване на молекулната маса. С други думи до получаване на крайния детайл, полимерът преминава през два температурни цикъла, които влошават

експлоатационните характеристики на крайното изделие и налагат влагане на по-големи количества модификатори.

Получаването на ПА-6 може да стане и по механизма на анионната полимеризация, съответно съполимеризация. В този случай е възможна модификация- еластифициране на полиамида още с процеса на получаване на изходния полимер. Такава система под името RIM („мономер-готово изделие“) е разработена през 1970г. и предложена на пазара от DSM за получаване на съответния детайл директно от ϵ -CL. Тази концепция прави възможно избягването на няколкото цикъла на преработка и по този начин минимизира термичното влияние върху полимера. Получаването на краен продукт в една стъпка, значително намалява енергийните разходи на единица продукт, а чрез вариация на мономерите могат да бъдат задавани крайните параметри на изделието. В настоящия момент дори съполимерите понякога не могат да отговорят на съвременните изисквания за точно определени характеристики. Това налага допълнителното влагане на модификатори към полимера, съотв. съполимера, т.е. говорим за композитни материали, съставени от три или повече компонента.

Получаването на композитни материали на ПА-6 от многокомпонентна система по метода „мономер-готово изделие“ определи и тезата на настоящия дисертационния труд:

„RIM концепцията е възможен и перспективен метод за синтез на композитни материали с определена структура и физикомеханични показатели на основата на ПА-6 по пътя на активираната анионна полимеризация в присъствие на минерални пълнители -графит и B_4C “.

Цел и задачи на дисертацията

Дисертационният труд цели създаването на нови композитни материали на основата на многокомпонентни системи, състоящи се от съполимери на ПА-6 с ППГ получени в присъствие на минерални пълнители, които да бъдат подходящи за прилагане на концепцията „мономер-готово“ изделие.

За постигането на така формулираната цел, бяха поставени следните задачи:

1. Синтез на подходящ макроактиватор на полимеризация на основата на функционализиран ППГ.
2. Синтез на ПА-6/ППГ съполимери по пътя на активирана анионна полимеризация на ϵ -капролактam.
3. Получаване на композитни материали на база ПА-6/ППГ, съдържащи графит и B_4C .
4. Изследване влиянието на минерални пълнители- графит и B_4C върху кинетиката на полимеризация на ПА-6/ППГ. Намиране на оптимални концентрации на компонентите.
5. Доказване структурата на получените композити, чрез подходящи спектроскопски и термични методи.
6. Оценка влиянието на различните компоненти на системата върху физико-механичните и термични характеристики на композитите.
7. Изследване физичната структура на композитите.
8. Определяне взаимовръзката между физична структура и отнасянията на композитите спрямо външни въздействия- температура, механична енергия, радиация.

Опитни резултати и обсъждането им

1. Получаване на ПА-6/ППГ композити по метода на активираната анионна полимеризация

Както вече отбелязахме, от икономически съображения, съкращаването на пътя „мономер- готово изделие“ и модификацията на ПА-6 налагат търсенето на условия при които за максимално кратко време с минимална енергия да се произведе продукт с определени експлоатационни характеристики. ПА-6 може да бъде модифициран чрез съполимеризация с друг нискомолекулен полимер, чиито сегменти се вграждат в основната полиамидна верига. За целта, телехелен олигомер с крайни реактивоспособни групи се функционализира, като в процеса на полимеризация, *in situ* се превръща в макроактиватор. Според описания механизъм на анионна полимеризация на ϵ -CL, наличието на имидни групи предизвиква нарастване на веригата чрез последователно присъединяване на ϵ -CL. Ако макромолекулите на съответния телехелен олигомер са меки, гъвкави спрямо полиамидните се постига еластификация на ПА-6. В този случай използването на макроактиватори има двоен ефект-съкращаване на времето за полимеризация и модификация на свойствата му в съответното направление. Най-често се използват бифункционални макроактиватори, които определят бицентров механизъм на нарастване на полимерната верига. По този механизъм се получават триблок съполимери от вида А-В-А, при които отделните сегменти са свързани с ковалентни химични връзки в сравнение с механичните полимерни смеси. Свойствата на получените съполимери са в пряка зависимост от количеството на макроактиватора. От друга страна, хода на полимеризацията и физико-механичните характеристики могат да бъдат повлияни и от присъствието на модифициращи пълнители, които да привнесат особени свойства на съполимерите.

1.1. Функционализация-получаване *in situ* на макроактиватор

Поради добре известния факт, че анионната полимеризация на ϵ -CL протича сравнително бавно се добавя активатор на процеса. По този начин се елиминира индукционния период и полимеризацията приключва за няколко минути с бързо установяване на равновесието полимер-мономер и нискомолекулни олигомери.

Въпреки наличието на голям брой активатори на процеса, все още много изследователи са се посветили в търсене и прилагане на нови, високоефективни активатори. В конкретния

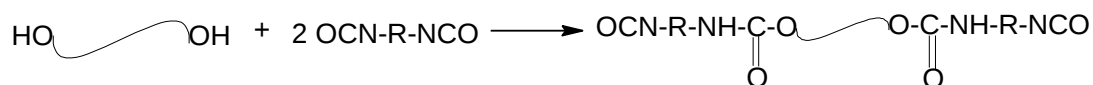
случай, се използва карбамоилно производно на ϵ -CL с ИФ. Функционализиращият агент ИФ е избран поради две основни причини:

- Силна реактивоспособност на изоцианатните групи към хидроксилните групи на ППГ.
- Високата ефективност на карбамоилните производни на ациллактама с ИФ при анионната полимеризация на ϵ -CL в сравнение с карбамоилни производни, получени с други бифункционални диизоцианати.

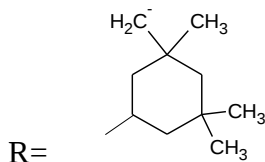
По отношение на телехелния олигомер, ППГ, то използването му се базира на факта, че неговите сегменти са гъвкави спрямо тези на полиамида.

Макроактиваторът е получен в два етапа.

1. Функционализация на телехелен ППГ притежаващ крайни хидроксилни групи с ИФ, съгласно сх. 35:



ППГ, $(-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-)_n$

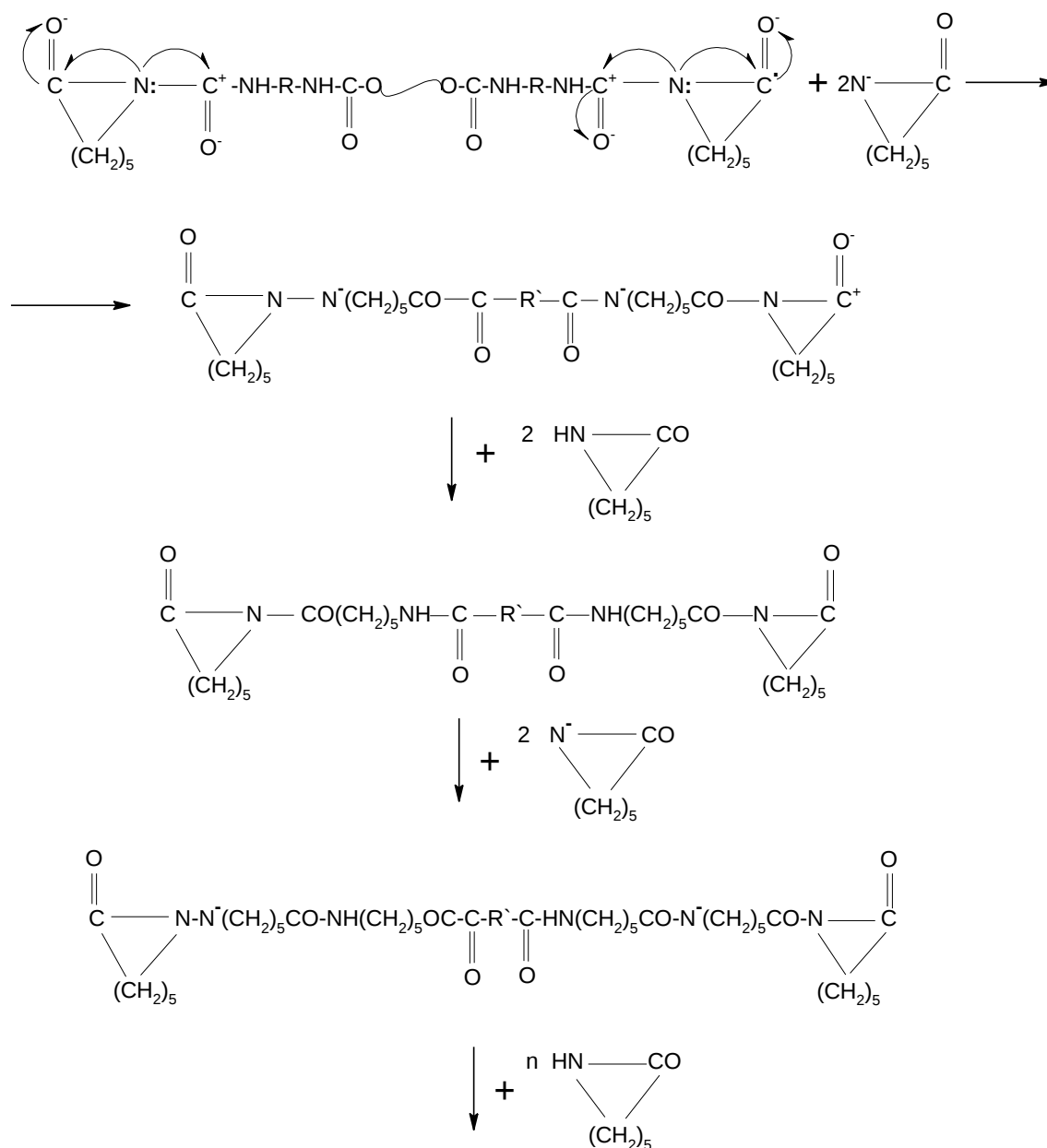


Сх. 36 Функционализиране на ППГ с ИФ

2. Получаване *in situ* на макроактиватора с N-карбамоиллактамна структура, чрез прибавяне на получения в първия етап ППГ с крайни изоцианатни групи към мономер на ϵ -CL:



Полимеризацията на ϵ -CL-ма е инициирана с 1 mol % Na-CL спрямо мономера в присъствието на ППГ-ИФ, 3, 5 и 10 мас. % спрямо ϵ -CL, а количеството на пълнителите 0, 2, 5, 7, 10 мас. % при $T=180^{\circ}\text{C}$. Вероятният механизъм на нарастване на веригата при активираната анионна полимеризация е следният:



Сх. 38 Механизъм на съполимеризация на ϵ -CL с ППГ-ИФ

Според общоприетият механизъм на активираната анионна полимеризация на лактамите реакцията стартира от активатора поради лабилизиране на лактамния пръстен вследствие нуклеофилната атака на лактамния анион към ендоцикличната карбонилна група на активатора.

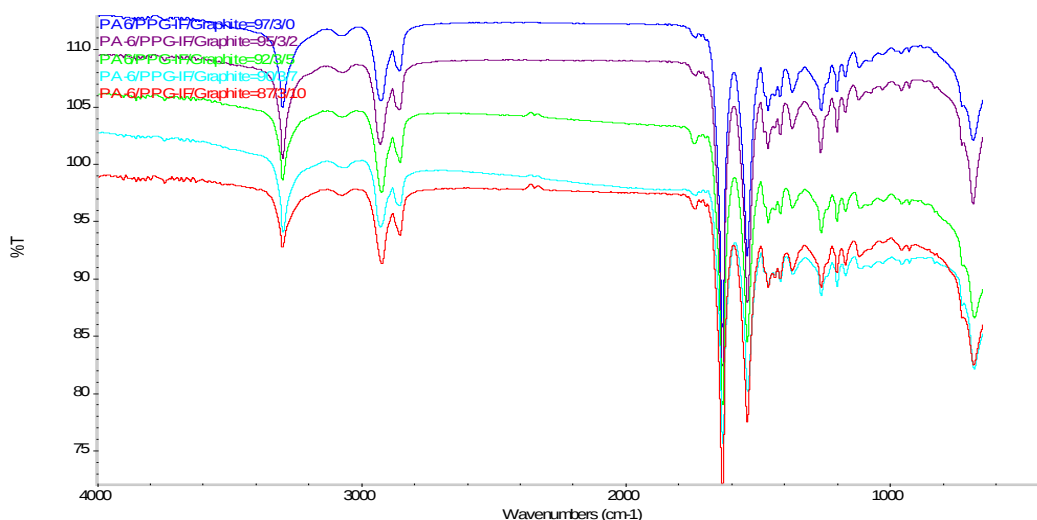
Нарастването на веригата минава през последваща нуклеофилна атака към нарастващия N-ациллактамен край и бърз протонен обмен с молекула мономер. Полимеризацията протича с последователно предаване на кинетичната верига на мономер и полимер, тоест порядъкът спрямо мономера е нулев и не зависи от неговата концентрация.

2. Охарактеризиране на синтезираните ϵ -CL/ППГ-ИФ съполимери

Съгласно описаната в Експерименталната част методика, от синтезираните съполимери с метанол са екстрахирани нереагиралите мономери и олигомери. Структурата и съставът им са анализирани чрез ИЧ и ^1H ЯМР спектроскопия.

2.1. Инфрачервена спектроскопия (FTIR)

ИЧ-спектрите са снети в областта $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ при режим на пропускане, Фиг. 8-10:



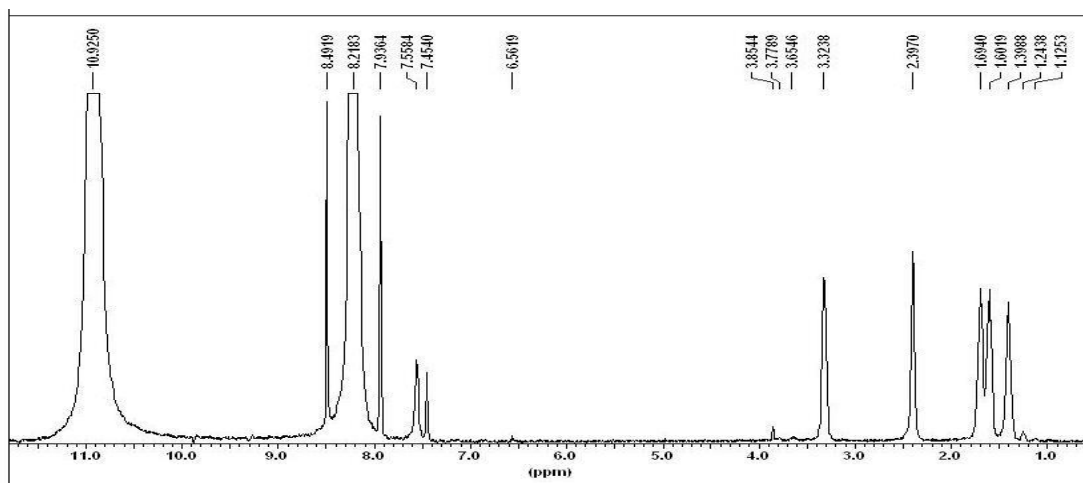
Фиг. 8 ИЧ-спектри на ϵ -CL/ППГ-ИФ съполимери при 3 мас.% макроактиватор и различни концентрации на графит

На спектрите се наблюдават всички характерни абсорбционни ивици определящи наличието на съполимер, а именно:

- Ивицата с максимум при 1542 cm^{-1} , дължаща се на деформационни трептения на N-H и C-N връзките, която е характерна за ПА-6.
- Деформационните вибрации на свързания ППГ сегмент, (връзките -C-O-C-), се наблюдават при 1119 cm^{-1} .
- Трептенията на карбонилната група (-C=O) за Амид I при 1637 cm^{-1} , както и на N-H връзките съответно за Амид I (3072 cm^{-1}) и Амид II (3299 cm^{-1})

2.2. Ядреномагнитен резонанс (^1H ЯМР)

За доказване структурата на съполимерите, а именно вграждането на ППГ сегмента към веригата на ПА-6 са проведени и съответните ^1H ЯМР изследвания.



Фиг. 11 ^1H ЯМР спектър на ПА-6/ППГ съполимер

Характеристичните протонни сигнали са обобщени в Табл. 4

Табл. 4 ^1H ЯМР Химично отместване, δ (ppm)

За ПА-6:	За ППГ:
1.39, ($-\text{CH}_2-$)	1.24, ($-\text{CH}_3-$)
1.60, ($-\text{CH}_2-$)	3.65, ($-\text{CH}_2-\text{O}-$)
2.39, ($-\text{CH}_2-\text{CO}-$)	3.78, ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)
3.32, ($-\text{CH}_2-\text{NH}-$)	

Съгласно представените данни можем да отбележим, че се наблюдават както протонни сигнали характерни само за ПА-6, синглета при 3,32ppm, дължащ се на свързаната с N атом метиленова група, така и на ППГ, синглет при 3,65ppm от етерната група. Данните от ^1H ЯМР анализа в допълнение с тези от ИЧ спектроскопията, доказват предложения механизъм на съполимеризация, а именно, че полимеризацията стартира от МА, като ППГ сегментите се вграждат в основната верига на ПА-6.

3. Особенности при синтеза на ПА-6/ППГ композитите. Степен на превръщане

Съгласно общоприетата теория на съполимеризация, при промяна на концентрацията на използвания макроактиватор се променя и концентрацията на активните центрове в полимеризационната смес, а оттам и скоростта на полимеризация [7]. Върху нея непряко въздействие е възможно да окаже наличието на пълнители, които, биха могли:

- Да увеличат скоростта на процеса поради адсорбция и ориентация на молекулите на мономера или телехелния олигомер върху повърхността на частиците на пълнителя.
- Да забавят полимеризацията, поради пространствено пречене, а оттам и затруднена подвижност на мономерите.
- Или да не повлияят върху съполимеризационния процес.

От друга страна, за прилагане на концепцията „мономер-готово изделие“, т.е. едностъпален процес на получаване на крайния продукт е необходимо съполимеризацията да протича с висока скорост, а степента на превръщане и молекулната маса също да са високи.

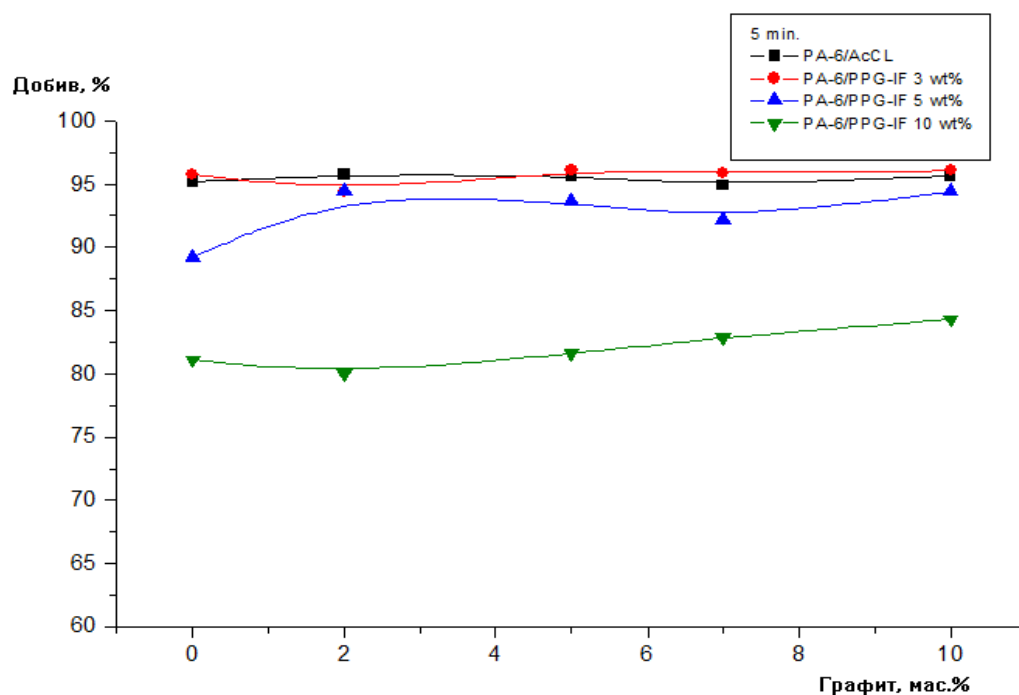
Ето защо, за да се оцени влиянието на различните компоненти е определена степента на превръщане (добива), при различни концентрации на макроактиватор и пълнители с времето на полимеризация (t).

3.1. Степен на превръщане

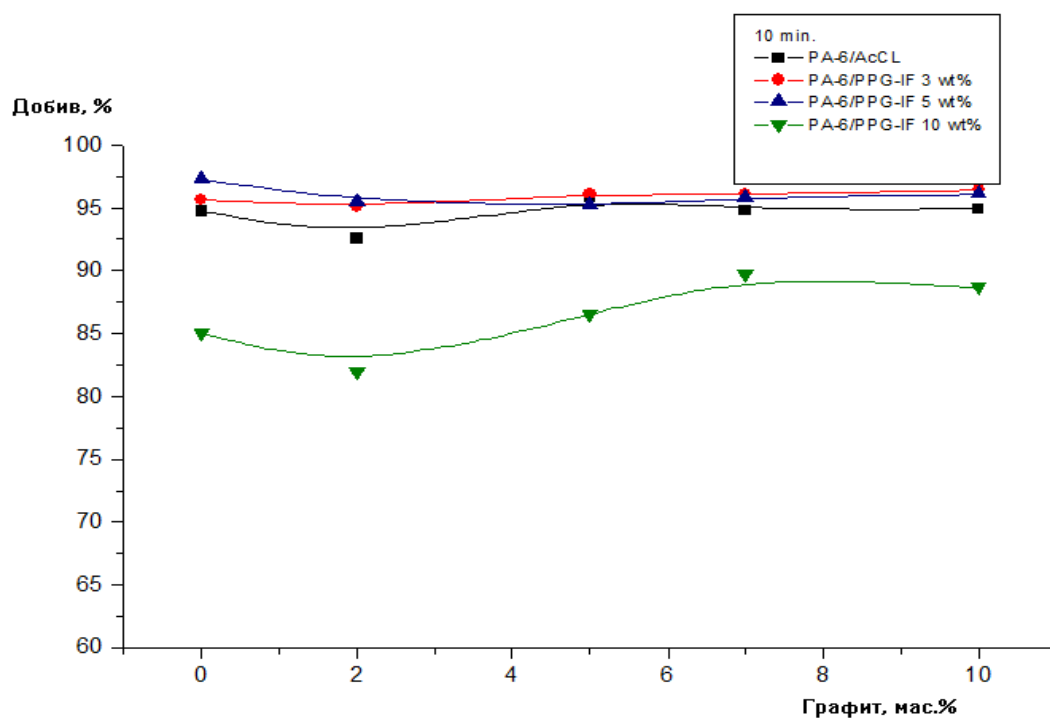
Бяха проведени серии от полимеризации при $T=180^{\circ}\text{C}$. На база на предишни изследвания в областта на активирането и катализирането на анионната полимеризация на ϵ -CL [68-70] е установено, че именно при тази температура се наблюдават най-високи стойности на скоростта на полимеризация и степента на превръщане.

Също така скоростта на съполимеризация, съотв. степента на превръщане ще зависят и от активността на инициатора Na-CL и неговата концентрация при температурата на процеса. По литературни данни [27] е установено, че Na-CL е силно активен при 180°C и концентрация 1 mol % спрямо мономера - ϵ -CL.

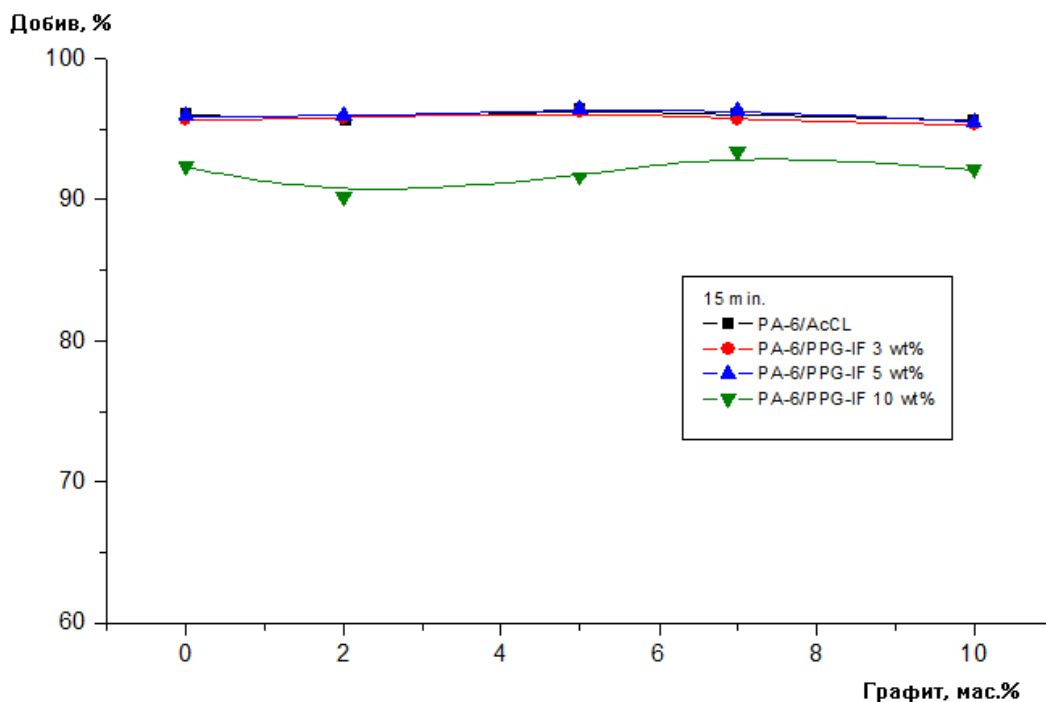
На Фиг. 12-14 е представено влиянието на макроактиватора и графита върху степента на превръщане, в зависимост от времето на полимеризация:



Фиг. 12 Зависимост на степента на превръщане при различни концентрации на макроактиватор и графит на 5min. от полимеризацията

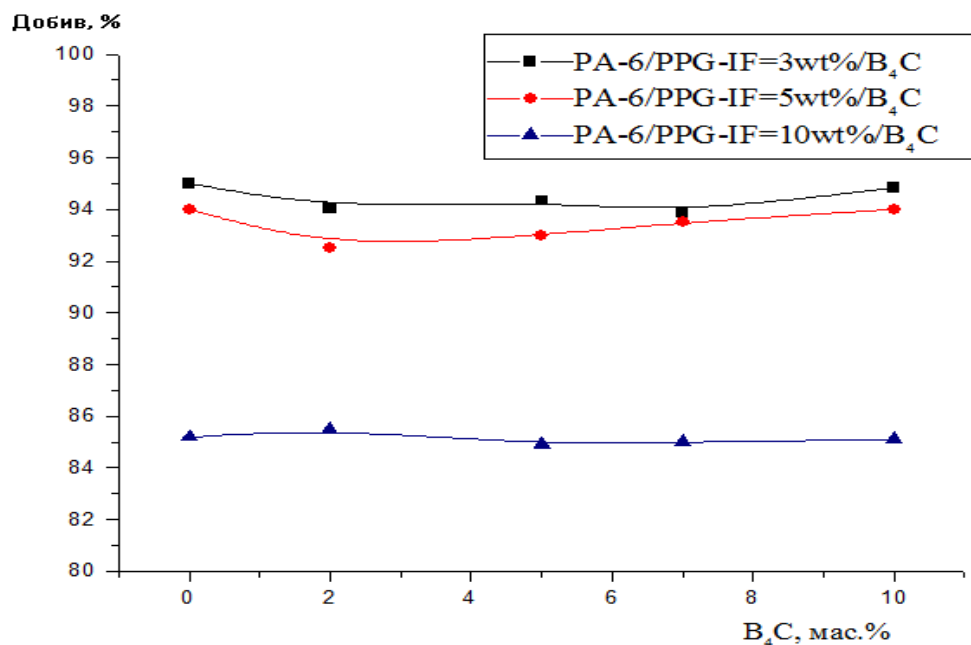


Фиг. 13 Зависимост на степента на превръщане при различни концентрации на макроактиватор и графит на 10min. от полимеризацията



Фиг. 14 Зависимост на степента на превръщане при различни концентрации на макроактиватор и графит на 15min. от полимеризацията

На база на получените резултати, можем да заключим, че полимеризацията приключва в рамките на 10-15мин. Затова и следващите съполимеризации с B_4C , бяха с време 15мин:



Фиг. 15 Зависимост на степента на превръщане при различни концентрации на макроактиватор и B_4C на 15min. от полимеризацията

Съгласно тези данни можем да обобщим, че с повишаване концентрацията на макроактиватора степента на превръщане намалява, най-вероятно поради протичането на

странични реакции като описаните по-рано деструктивни процеси. Най-високи добиви се получават при концентрации 3-5% , след което увеличаване количеството на макроактиватора рязко намалява добивите.

От друга страна, концентрацията на пълнителите почти не оказва влияние върху степента на превръщане. Единствено при В₄С има относително по-ниски стойности, но както и при графита основният фактор е количеството на макроактиватора.

За оценка ефективността ускоряването на процеса на съполимеризация, бяха проведени сравнителни полимеризации с най-често използвания високоефективен нискомолекулен активатор- АсСL (1,25% спрямо мономера). Както се вижда от графиките, при ниски концентрации ефективността на макроактиватора е съизмерима с тази на АсСL.

Съобразно механизма на активираната анионна полимеризация на ϵ -СL, първоначално се изчерпва макроактиватора, след което започва етапът на нарастване на веригата на ПА-6. С други думи, първоначално реакцията на съполимеризация води до образуването на триблокови съполимери от типа (АВА), а впоследствие поради протичането на странични реакции, настъпва преразпределение между сегментите, поради което ПА-6/ППГ съполимерите могат да бъдат класифицирани като случайни съполимери.

4. Физико-механични и термични характеристики на синтезираните композити

Съгласно описания синтез на ПА-6/ППГ композитите, както вече отбелязахме графита и B_4C почти не оказват влияние върху съполимеризационния процес. От друга страна основната им функция, а именно търсеното подобряване на якостните и термични характеристики на съполимерите е необходимо да бъде обосновано. Очакванията са, че концентрацията на пълнителите ще окаже съществено влияние върху физичните свойства на съполимерите, а оттам да бъдат намерени оптималните им концентрации при композитите.

Силно влияние върху физико-механичните отнасяния на композитите ще окаже и съответната концентрация на ППГ сегментите, поради което изследванията са проведени отново чрез паралелното вариране на макромера и пълнителя.

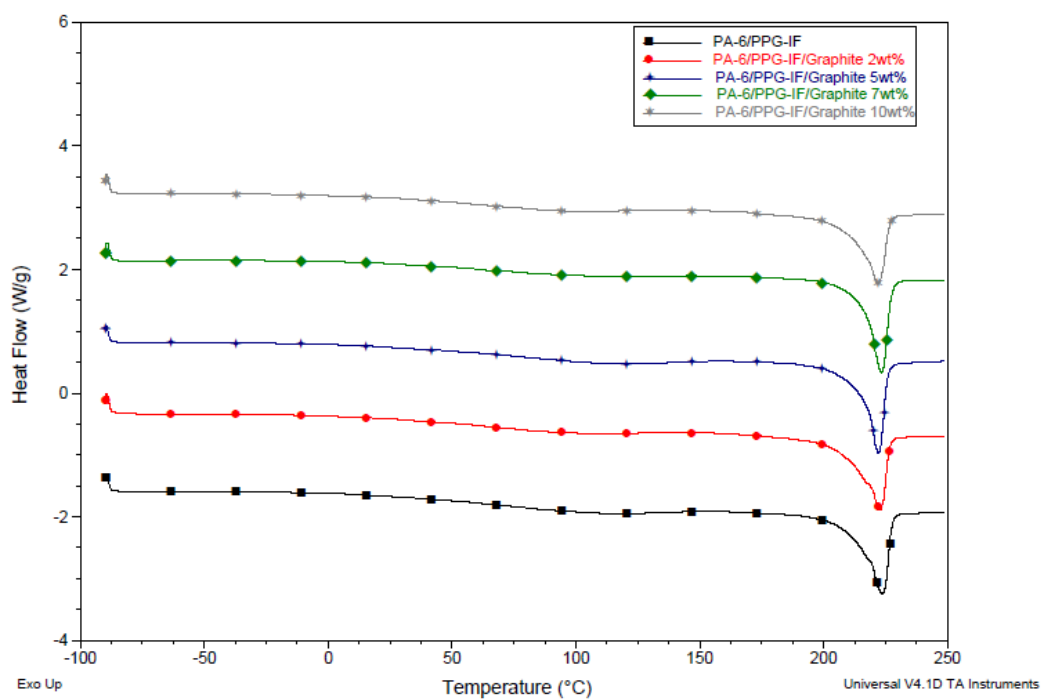
За целта са използвани диференциално сканираща калориметрия (ДСК), термогравиметричен анализ (ТГА), динамичен механичен термичен анализ (ДМТА) и определена якостта на удар по Charpy.

4.1. Диференциално сканираща калориметрия (ДСК)

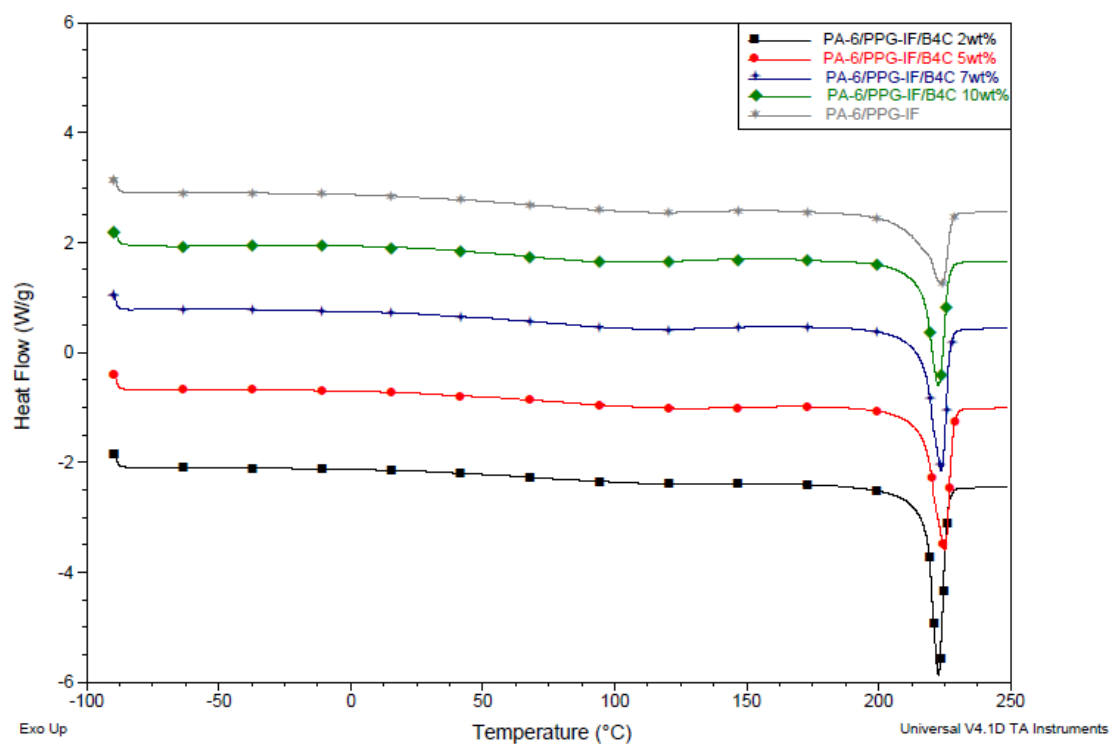
Термичните изследвания на композитите показаха, че независимо от вида и процентното съдържание на макроактиватора, те се характеризират с наличието на един ендотермичен пик, съответстващ на топенето ПА-6 сегментите (фиг. 16-19). Този единствен ендотермичен пик при всички проби отново потвърждава и направеното предположение, че ПА-6/ППГ съполимерите следва да бъдат отнесени към групата на случайните.

В случая когато липсват пълнители, с увеличаване на концентрацията на макроактиватора пиковите се отместват към по-ниски температури на топене (T_m) в сравнение с този на ПА-6. Наблюдаваното понижение в T_m отново доказва, че ППГ сегментите се вграждат в основната верига на полиамида.

Когато обаче, полимеризациите се провеждат в присъствие както на графит, така и на B_4C , в някои случаи наблюдаваме известно повишение на T_m ($1-5^\circ C$), което може да бъде обяснено с наличие на силно взаимодействие между полимерната матрица и пълнителя и индиректно потвърждава добрата им хомогенизация.



Фиг. 16 ДСК термограми на ПА-6/ППГ композити с графит при 3% МА



Фиг. 19 ДСК термограми на ПА-6/ППГ композити с В₄С при 3% МА

От гледна точка на крайните експлоатационни характеристики на изделията от композитите, съществено значение има освен отбелязаната добра хомогенност на системата, така и степента на подреденост, или наличието на кристални структури. Както е известно за съполимерите на ПА-6, получени чрез активирана анионна полимеризация на ϵ -CL, отличителна особеност е, че наред с процеса на полимеризация, протича и кристализация. С други думи ПА-6 макромолекулите кристализират много бързо, поради което една известна част от ППГ се вмъква принудително в кристалната решетка на полиамида и я дефектира, в резултат на което се понижава степента на кристалност (α_{dsc}) на съполимерите. Това допускане бе потвърдено и от наблюдаваната зависимост на експериментално определените параметри от ДСК анализа (при стапяне и рекристализация) от концентрацията на макроактиватора (Табл. 5).

Табл. 5 ДСК характеристики на ПА-6/ППГ композити

	$T^m, ^\circ C^{1)}$	$\Delta H^i, J/g^{2)}$	$T^g^{3)}$	$T^{m'}, ^\circ C^{4)}$	$\Delta H^{i'}, J/g^{5)}$	$T^{g'}, ^\circ C^{6)}$	$\alpha^{dsc}, \%^{7)}$	$\alpha^{dsc'}, \%^{8)}$
PA-6/AcCL	221.0	92.2	44.9	219.8	69.0	44.2	40	30
PA-6/PPG-IF=97/3	222.4	73.8	36.5	214.6	48.5	38.7	32	21
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=95/3/2	222.7	86.7	27.1	215.8	41.3	46.1	38	18
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=92/3/5	224.5	83.3	35.5	214.7	46.0	40.5	36	20
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=90/3/7	223.7	87.2	35.9	215.1	45.4	38.8	38	20
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=87/3/10	222.5	72.9	38.0	213.9	36.6	41.5	32	16
PA-6/PPG-IF/Graphite=95/3/2	221.5	68.1	30.3	213.8	42.0	40.6	30	18
PA-6/PPG-IF/Graphite=92/3/5	221.1	58.6	26.8	214.7	41.5	40.4	26	18
PA-6/PPG-IF/Graphite=90/3/7	221.6	62.7	37.8	214.5	43.8	42.7	27	19
PA-6/PPG-IF/Graphite=87/3/10	216.9	51.9	27.4	215.4	46.5	31.5	23	20
PA-6/PPG-IF=95/5	218.7	80.7	56.2	214.9	42.2	34.0	35	18
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=93/5/2	220.4	70.3	39.4	217.8	47.2	43.4	31	20
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=90/5/5	222.5	78.9	31.1	215.2	43.6	44.4	34	19
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=88/5/7	222.1	77.9	18.0	214.5	39.0	45.7	34	17
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=85/5/10	221.8	63.9	31.1	213.8	29.2	44.8	28	13
PA-6/PPG-IF/Graphite=93/5/2	223.0	77.8	31.6	214.3	34.2	44.3	34	15
PA-6/PPG-IF/Graphite=90/5/5	221.3	62.5	38.1	214.1	36.6	43.6	27	16
PA-6/PPG-IF/Graphite=88/5/7	221.3	67.7	30.0	214.6	37.7	44.3	29	16
PA-6/PPG-IF/Graphite=85/5/10	220.4	60.1	37.8	214.3	33.8	44.0	26	15
PA-6/PPG-IF=90/10	219.7	81.1	32.2	214.4	32.3	43.0	35	14
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=88/10/2	220.2	80.3	28.4	215.2	37.8	38.4	35	16
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=85/10/5	219.8	81.6	27.6	215.1	39.2	36.8	36	17
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=83/10/7	218.7	86.0	32.6	214.3	38.4	43.5	37	17
PA-6/PPG-IF/Graphite=88/10/2	207.4	72.2	37.4	209.1	38.6	38.0	31	17
PA-6/PPG-IF/Graphite=85/10/5	214.7	74.2	39.6	213.6	49.2	33.8	32	21
PA-6/PPG-IF/Graphite=83/10/7	216.4	73.9	37.7	213.9	51.2	39.1	32	22
PA-6/PPG-IF/Graphite=80/10/10	215.8	38.6	23.7	213.4	41.2	38.6	17	18

¹⁾ T_m при първо нагряване, ²⁾ Енталпия на топене при първо нагряване, ³⁾ T_g при първо нагряване, ⁴⁾ T_m при второ нагряване, ⁵⁾ Енталпия на топене при второ нагряване, ⁶⁾ T_g при второ нагряване, ⁷⁾ Степен на кристалност при първо нагряване, ⁸⁾ Степен на кристалност при второ нагряване

От представените таблични данни се вижда, че енталпиите на топене ΔH_f и T_m , при първия цикъл на нагряване, имат по-високи стойности в сравнение с тези при втория. Това безспорно показва, че в хода на полимеризацията се формира надмолекулна структура с по-висока степен на подреденост, а също така и, че процесът на полимеризация е съпроводен с кристализация, и принудително вмъкване в кристалната решетка на ПА-6 на част от ППГ веригите.

При последващата рекристализация принудително вмъкнатите сегменти се изхвърлят в аморфната част на съполимерите, при което и експериментално определените ΔH_f , T_m и α_{dsc} определени от втори цикъл на нагряване, се оказват по-ниски.

Като цяло съвместимостта между ПА-6 и ППГ е отлична и се потвърждава от наличието на само една температура на встъкляване (T_g), тоест не се наблюдава фазово разслояване. С други думи може да се каже, че аморфната фаза на съполимерите е хомогенна и, че вграждането на ППГ предизвиква само понижение на T_g . По правило T_g се измества към по-ниските температури с повишаване концентрацията както на еластомерните сегменти, така и на пълнителите.

От направените ДСК изследвания може да се заключи, че има пряка връзка между състава на синтезираните композити и наблюдаваните термични преходи. ППГ оказва пластифициращо действие върху ПА-6 макромолекули, а пълнителите допълнително го усилват, което води до понижение на T_g на композитите.

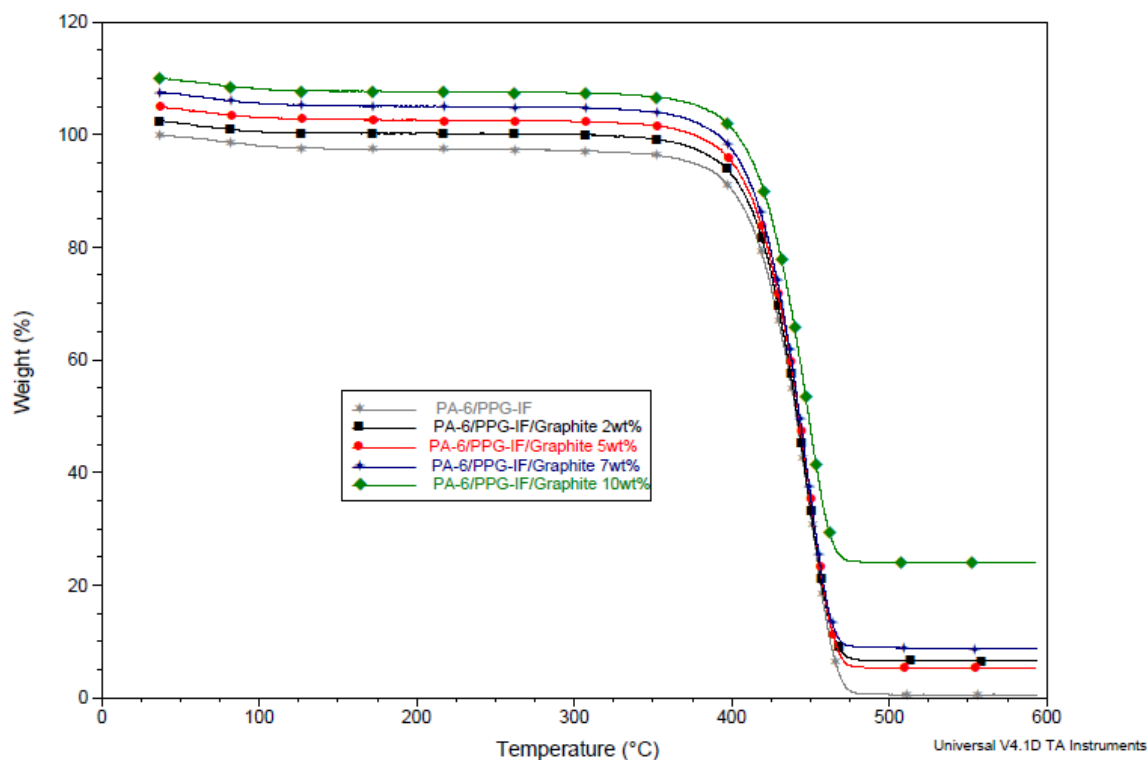
Въпреки това обаче, вграждането на макроактиватора в основната верига на ПА-6, както и наличието на пълнители в концентрация от 2 до 10 мас. %, не променя значително температурите, съответстващи на фазовите преходи на съполимерите, които се запазват близки до тези на чистия ПА-6.

4.2. Термогравиметричен анализ (ТГА)

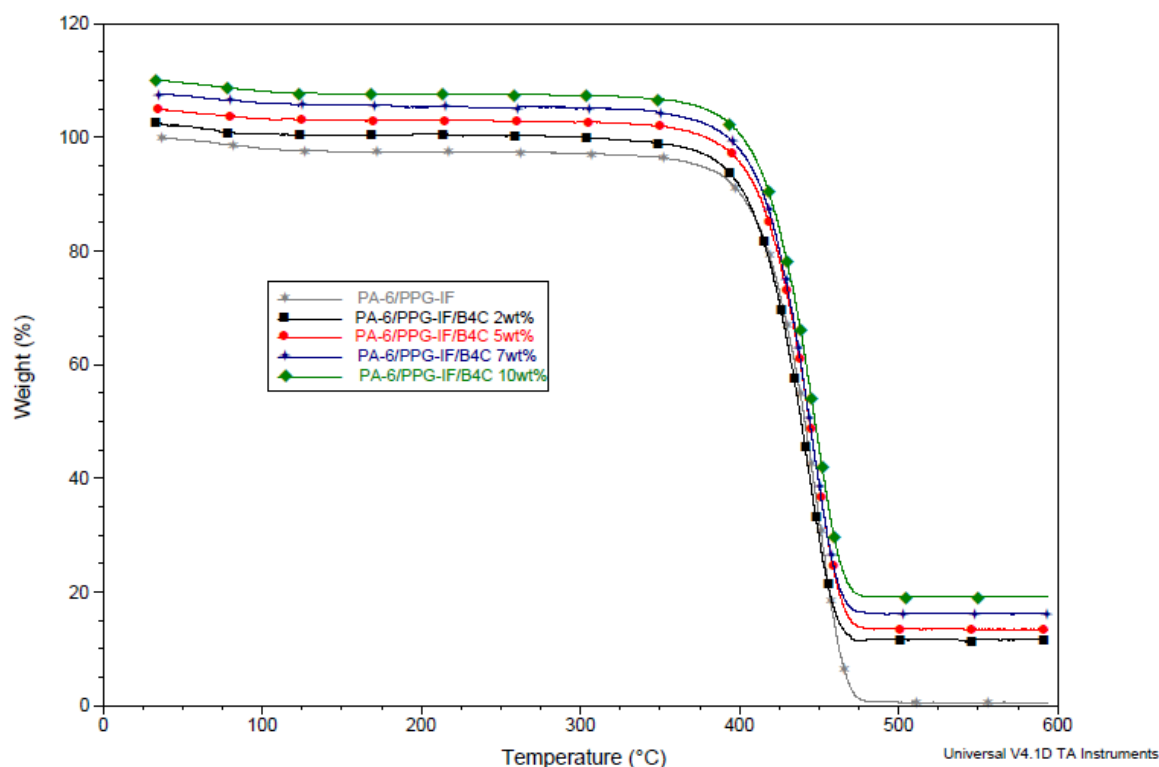
За пълното охарактеризиране на термичните отнасяния на получените композити и определяне на максималните температури при вторична преработка е използван методът на ТГА. Анализът дават възможност да се:

- Дефинира началната температура на деструкция;
- В каква степен вграждането на ППГ сегментите в основната полиамидна верига и пълнителите оказват влияние върху термичната стабилност;
- Каква е зависимостта на термостабилността на композитите от концентрацията на макроактиватора и пълнителите.

На **Фиг. 22-25** са представени ТГА термограмите, показващи тегловните загуби на различните композитни структури като функция на температурата.



Фиг. 22 ТГА термограми на ПА-6/ППГ композити с графит при 3% МА



Фиг. 25 ТГА термограми на ПА-6/ППГ композити с В₄С при 3% МА

Може да се отбележи, че композитите имат по високи начални температури на деструкция в сравнение с докладвани подобни съполимери [66, 69-70], или с други думи по-добра термостабилност, което се дължи на подобрения топлинен трансфер в пробите поради по-високата топлопроводимост на пълнителите. От друга страна едностъпалните термограми при всички изследвани проби отново потвърждават вграждането на ППГ сегментите в основната верига на ПА-6.

4.2.1. Активираща енергия на деструкция

ТГА методът позволява да бъдат определени освен началната температура на деструкция (T_{in}), така и температурата при която деструкцията протича с максимална скорост (T_{Wmax}) и необходимата енергия за процеса (E_a), съгласно уравнението на Broido [119]. Резултатите са обобщени в Табл. 6.

Табл. 6 ТГА характеристики на ПА-6/ППГ композити

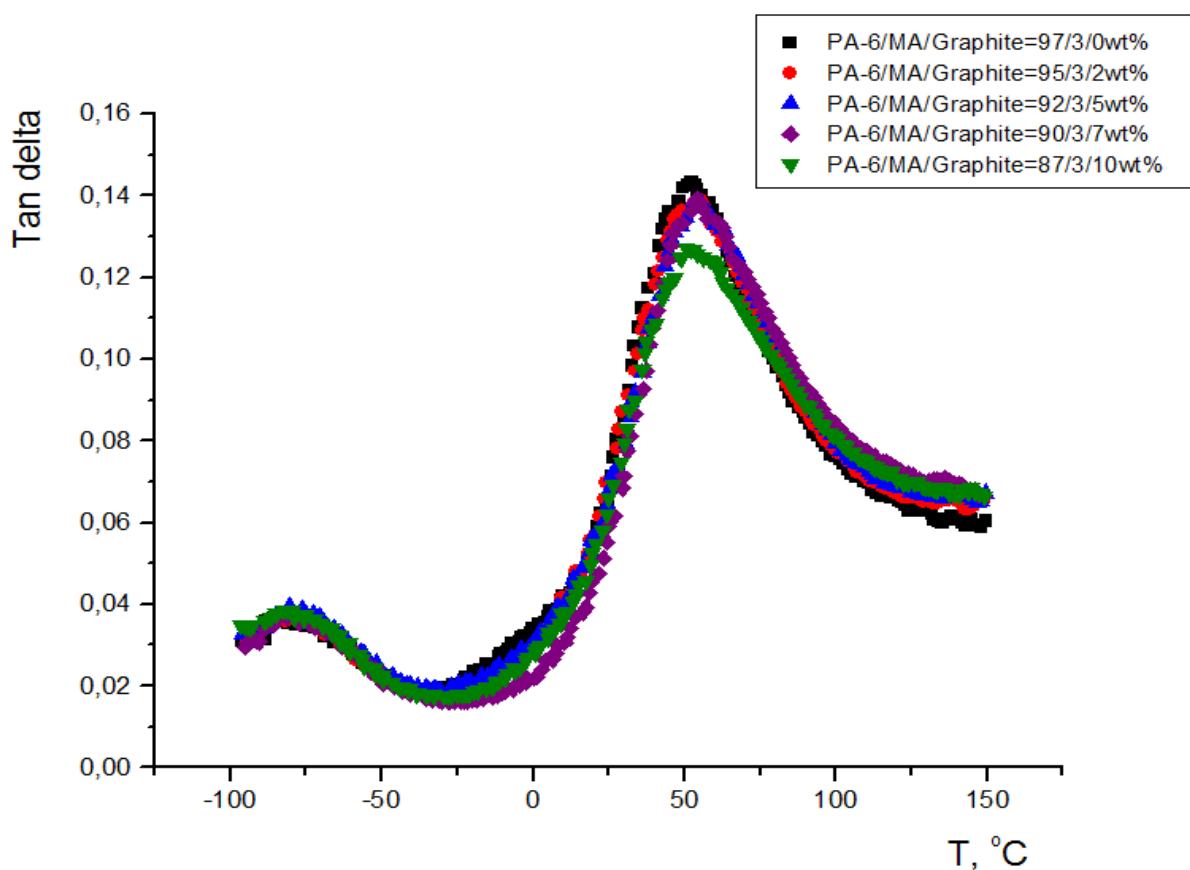
	T_{in}, °C	T_{wmax}, °C	Ea, kJ.mol⁻¹
PA-6/AcCL	412.2	462.6	12.6
PA-6/PPG-IF=97/3	418.6	466.2	12.8
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=95/3/2	413.1	459.7	7.5
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=92/3/5	415.8	463.9	8.0
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=90/3/7	415.1	462.0	7.9
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=87/3/10	417.2	464.4	7.6
PA-6/PPG-IF/Graphite=95/3/2	417.3	463.7	10.1
PA-6/PPG-IF/Graphite=92/3/5	417.8	463.8	13.6
PA-6/PPG-IF/Graphite=90/3/7	417.6	462.9	12.3
PA-6/PPG-IF/Graphite=87/3/10	418.6	462.9	5.9
PA-6/PPG-IF=95/5	413.7	461.2	8.7
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=93/5/2	419.1	465.6	13.7
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=90/5/5	417.5	463.3	12.9
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=88/5/7	417.4	463.5	8.6
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=85/5/10	416.9	463.3	7.8
PA-6/PPG-IF/Graphite=93/5/2	414.9	462.9	9.1
PA-6/PPG-IF/Graphite=90/5/5	410.9	460.5	9.5
PA-6/PPG-IF/Graphite=88/5/7	418.3	462.5	5.0
PA-6/PPG-IF/Graphite=85/5/10	419.4	464.5	7.2
PA-6/PPG-IF=90/10	406.6	457.9	10.6
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=88/10/2	413.3	462.8	13.0
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=85/10/5	413.2	463.8	12.2
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=83/10/7	412.6	461.4	11.0
PA-6/PPG-IF/B ₄ C=80/10/10	412.7	461.8	9.9
PA-6/PPG-IF/Graphite=88/10/2	416.0	461.2	9.1
PA-6/PPG-IF/Graphite=85/10/5	412.6	458.4	8.4
PA-6/PPG-IF/Graphite=83/10/7	415.8	460.4	11.6
PA-6/PPG-IF/Graphite=80/10/10	406.6	455.7	5.8

От така изчислените параметри на процеса, може също да се потвърди добрата термостабилност на композитите, над 400°C при всички проби. По литературни данни е известно [120], че деструкцията на чист ПА-6 в азотна среда стартира при 422°C. Наблюдавано е известно намаление при съполимерите с ППГ, но по правило началната температура на деструкция е по-висока спрямо ПА-6 получен с нискомолекулен активатор AcCL. Влиянието на пълнителите, както графита, така и B₄C, не може да бъде дефинирано точно, но като цяло ТГА данните говорят за споменатия по-добър топлинен трансфер в композитите.

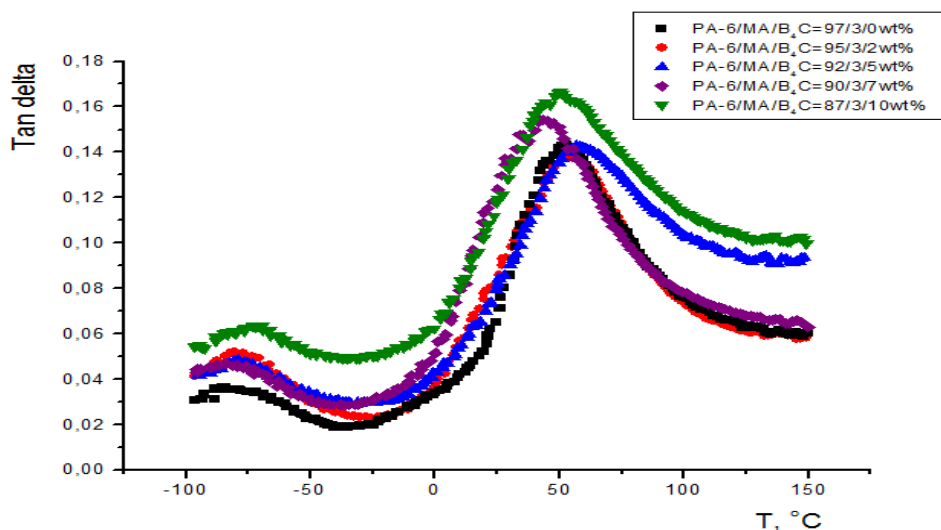
4.3. Динамичен механичен термичен анализ (ДМТА)

Методът се използва за изследване на сегменталната подвижност и възникналите релаксационни преходи в съполимерите в резултат на приложено неголямо динамично напрежение с постоянна честота в широк температурен интервал. Базира се на факта, че в процеса на деформиране на полимера, част от изразходваната за това енергия се натрупва в пробата, а другата се разсейва под формата на топлина.

ДМТА изследванията на съполимерите и композитите са проведени при честота на динамичното напрежение 1 Hz, в температурния интервал $-100\div 150^{\circ}\text{C}$, при скорост на нагряване $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ и показват наличието на два релаксационни прехода (Фиг. 28-31).



Фиг. 28 Изменение на тангенса на ъгъла на механичните загуби с температурата на композити при 3% МА и различна концентрация на графит



Фиг. 31 Изменение на тангенса на ъгъла на механичните загуби с температурата на композити при 3% МА и различна концентрация на B_4C

Съгласно представените данни, при концентрация на ППГ до 5%, се наблюдава пик с максимум около $50^\circ C$, който се дължи на α -прехода-освобождаване на сегменталната подвижност на полиамидните макромолекули в аморфната фаза на полимера [121]. Тази температура отговаря на температурата на механично встъкляване (T_g). Наблюдаваното отместване с $\sim 5^\circ C$ спрямо пика на чистия ПА-6 се дължи на вграждането на ППГ сегменти в основната полиамидна верига, а също и на факта, че значителна част от тези сегменти се локализируют в аморфната област, където поради много добрата си съвместимост не се наблюдава фазово разслояване, тоест налице е една T_g . Липсата на два α -прехода доказва, че при съполимерите отделните сегменти в аморфните области са съвместими на молекулно ниво и понижението на стойностите на T_g с повишаване концентрацията на МА може да се отдаде на пластифициращото действие на ППГ, при което се увеличава подвижността на полиамидните вериги в аморфната област. Ефектът на еластифициране е особено добре забележим при концентрации на МА 10%, когато понижението на T_g е вече между 38 и $54^\circ C$, спрямо чистия полиамид.

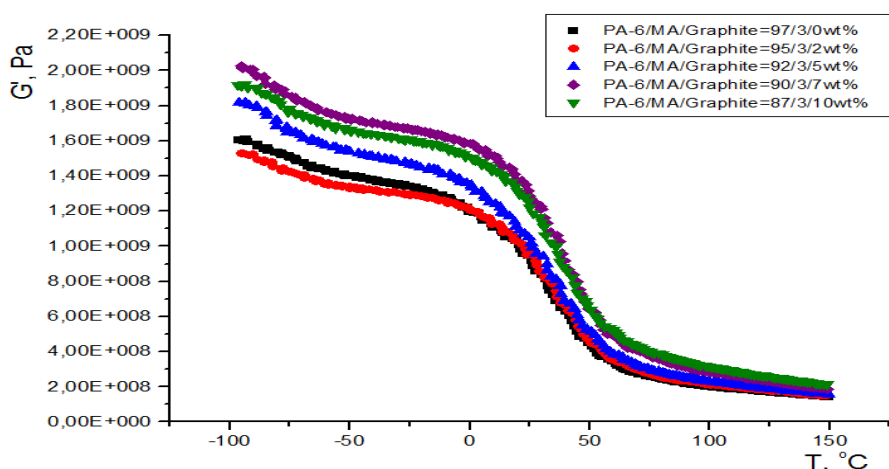
За ПА-6 пикът при $-75^\circ C$ съответства на β - релаксационен преход, дължащ се на частичната сегментална подвижност на несвързани с водородни връзки амидни групи в аморфната фаза [122]. При ПА-6/ППГ съполимерите отново се наблюдава отместване на пика при $-75^\circ C$ към по-ниски температури, като ефекта е особено видим при наличие на B_4C . Пик при ок. $-73^\circ C$, съответства и на температурата на встъкляване на ППГ, така че имаме припокриване на пиковите на ПА-6 (β - преход) и T_g на ППГ [123].

В случая (Табл. 7) се наблюдава и трети релаксационен преход, т.нар. γ -преход, който се проявява при температури под $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, дължащ се на съвместното движение на метиленовите групи в аморфните области.

Табл. 7 Влияние на концентрацията на МА и В₄С върху релаксационните отнасяния на композитите

ПА-6/МА, мас. %	В ₄ С, мас. %	Tg ПА-6/МА, α преход $^{\circ}\text{C}$	ПА-6, β (γ) преход, TgPPG $^{\circ}\text{C}$
90/10	0	16	-79
88/10	2	14	-76
85/10	5	6	-75
83/10	7	3	-75
80/10	10	10	-80
95/5	0	50	-84
93/5	2	-4	-77
90/5	5	50	-82
88/5	7	51	-72
85/5	10	54	-68
97/3	0	52	-84
95/3	2	55	-80
92/3	5	57	-79
90/3	7	42	-80
87/3	10	50	-72

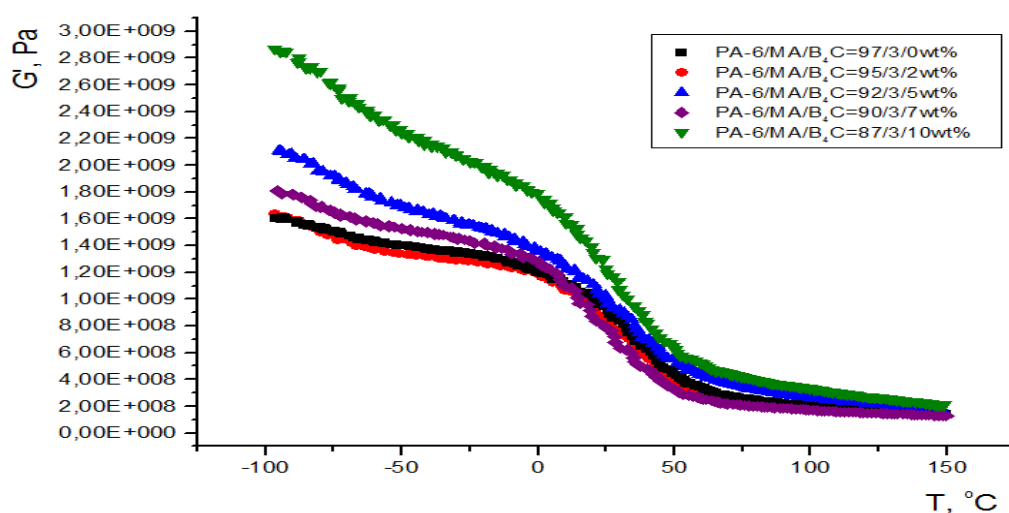
От друга страна температурата оказва влияние върху еластичните свойства, т.е. върху сегменталната подвижност на изследваните композити (Фиг. 34-36). Съгласно общоприетите схващания, при температури, по-ниски от **Tg** на съполимерите, се наблюдава ниска сегментална подвижност, съотв. най-високи стойности на модула на еластичност (**G'**) и най-ниски на тангенса на механичните загуби (**Tan delta**) (Фиг. 28-37). С повишаване на температурата, при температури над **Tg** на съполимерите се наблюдава освобождаване на сегменталната подвижност и най-силно намаление на **G'**.



Фиг. 34 Изменение на G' с температурата на композитите при 3% МА и различна концентрация на графит

Освен от температурата модулът на еластичност се влияе и от комплексното влияние на три други фактора:

1. Концентрация на вградения МА, с увеличаване на съдържанието на МА, еластичността да се увеличава, т.е. (G') да намалява.
2. Концентрация на пълнителите, с повишаване на тяхното съдържане (G') да се увеличава.
3. Вид на пълнителя, при графита има увеличение на (G') с около 30% (Фиг.34), докато при B_4C е почти двойно (Фиг. 38)



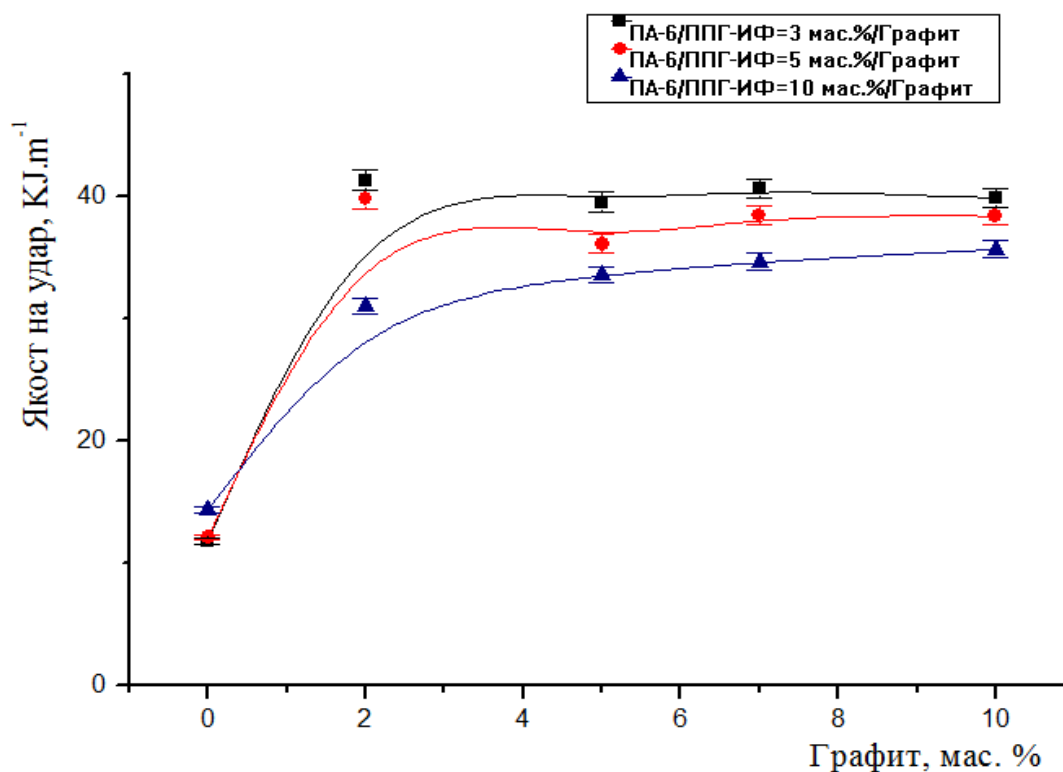
Фиг. 37 Изменение на G' с температурата на композитите при 3% МА и различна концентрация на B_4C

В заключение може да отбележи, че резултатите от ДМТА анализа показват много добри физико-механични отнасяния на композитите при динамични натоварвания и освен това отново потвърждават вграждането на ППГ в основната верига на ПА-6.

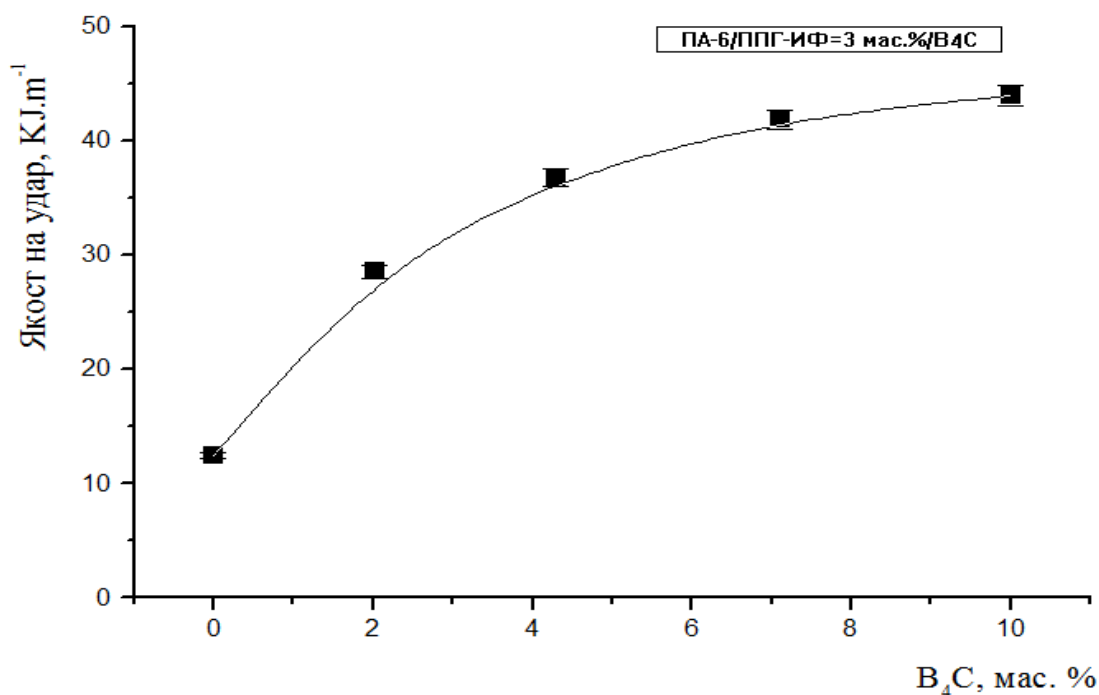
4.4. Якост на удар по Charpy

Съгласно споменатите методи за модификация на ПА-6, единият от подходите за подобряване на еластичните характеристики е така описаното вграждане на блокове с еластични свойства, в случая ППГ такива. Параметърът, който най-силно се влияе от наличието на тези еластични сегменти е якостта на удар. От друга страна интерес представлява и до каква степен пълнителите ще окажат своето въздействие, защото както се вижда при ДМТА резултатите, графита и V_4C имат значително влияние върху физико-механичните отнасяния на композитите.

Изследванията бяха проведени с чук на “Charpy” при стайна температура на образци с надрез. Получените резултати са представени на Фиг. 40-41.



Фиг. 40 Влияние на концентрацията на МА и графита върху якостта на удар на ПА-6/ППГ композити



Фиг. 41 Влияние на концентрацията на B₄C върху якостта на удар на ПА-6/ППГ композити, при 3% МА

Както е видно от представените данни, в случая основен фактор за повишаване якостта на удар е присъствието на пълнители. И графита и B₄C допринасят за рязко подобряване на якостните характеристики, докато количеството на МА не оказва особено влияние, като оптималната му концентрация е 3 мас. %.

В концентрация до 5-7% и двата пълнителя дават трикратно повишаване на удароустойчивостта, като понататъшното им увеличение не води до съществена промяна. Всъщност, тук се проявява усилващото действие на пълнителите, независимо от тяхната природа (стъклени нишки, арамидни влакна и пр.), дължащо се на създавания от тях междуфазов слой (между полимерната матрица и пълнителя), който разсейва и намалява концентрираните напрежения- особено при ПА-6, като по този начин значително повишава якостните характеристики.

5. Изследване на надмолекулярната структура на ПА-6/ППГ композитите

5.1. Широкоъглова рентгенова дифракция (ШЪРД)

Съобразно представените дотук данни от физико-механичните и термични изследвания, можем да отбележим, че вграждането на ППГ и използването на пълнители с цел модифициране на свойствата на ПА-6, влияе пряко на физичните свойства на получените материали. Като допълнение към ДСК калориметрията, при която вече бяха определени степените на кристалност на съполимерите и композитите беше приложен методът на широкоъгловата рентгенова дифракция (ШЪРД).

Както е известно, ПА-6 кристализира в две модификации: α и γ , като α -модификацията е по-стабилна, докато γ -модификацията е нестабилна и по-рядко срещана [78]. При ПА-6/ППГ съполимерите, без пълнители се наблюдава само α -моноклинна модификация, без наличие на по-нестабилната γ -модификация. α -модификацията се характеризира с два основни рефлекса: α_1 при дифракционен ъгъл $\theta=14,1^\circ$ и α_2 при дифракционен ъгъл $\theta=16,2^\circ$ (Фиг. 42). Изчислената степен на кристалност $\alpha_{\text{шърд}}=47\%$.

Когато, обаче имаме присъствие на графит, освен намаляване степента на кристалност $\alpha_{\text{шърд}}=37\%$ (-10% спрямо тази на чистия съполимер) се наблюдават, следните рефлекси:

$$\alpha_1= 15,3^\circ$$

$$\alpha_2= 17,3^\circ$$

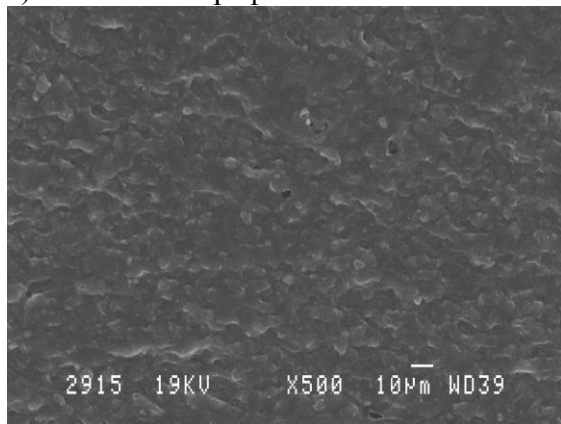
γ -модификация, с рефлекс при $16,2^\circ$

В случая имаме и разлика в интензитетите на двата основни рефлекса: α_1 и α_2 , което потвърждава данните от ДСК анализа, че при съполимеризацията на ПА-6 настъпва дефектиране на кристалната решетка на полиамида, като пълнителите допълнително влияят върху процеса.

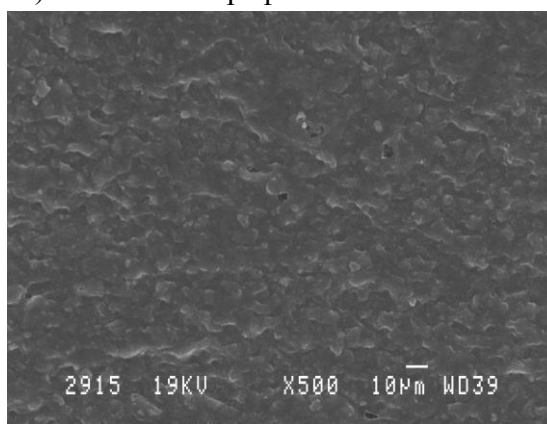
5.2. Сканираща електронна микроскопия (СЕМ)

Поради доказаните вече добри физико-механични отнасяния на ПА-6/ППГ композитите, интерес представляваше да се види какво е разпределението на частиците на пълнителя в полимерната матрица. Изследванията са проведени с помощта на сканиращ електронен микроскоп при 500-кратно увеличение, Фиг. 43-44:

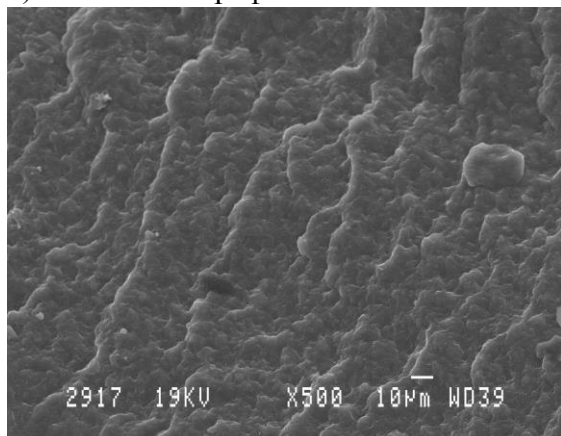
а) ПА-6/ППГ/Графит=97/3/0 мас.%



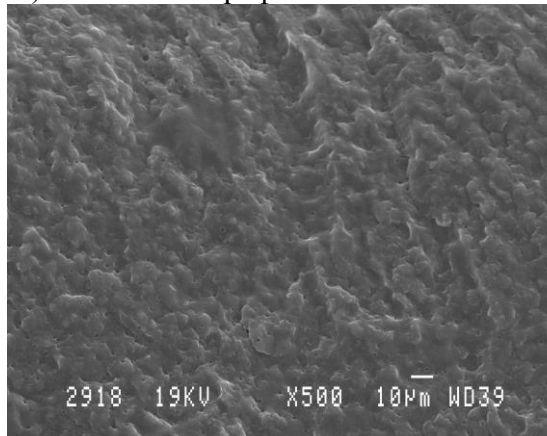
б) ПА-6/ППГ/Графит=95/3/2 мас.%



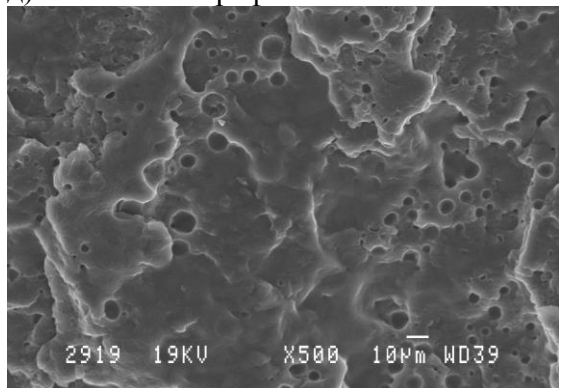
в) ПА-6/ППГ/Графит=92/3/5 мас.%



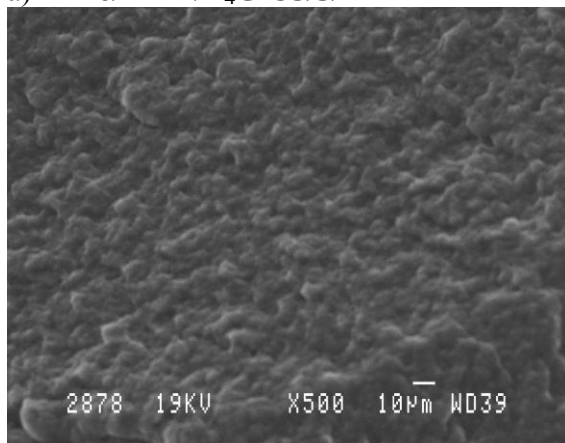
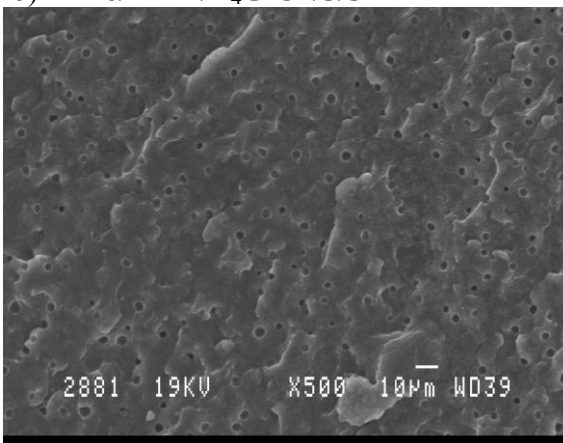
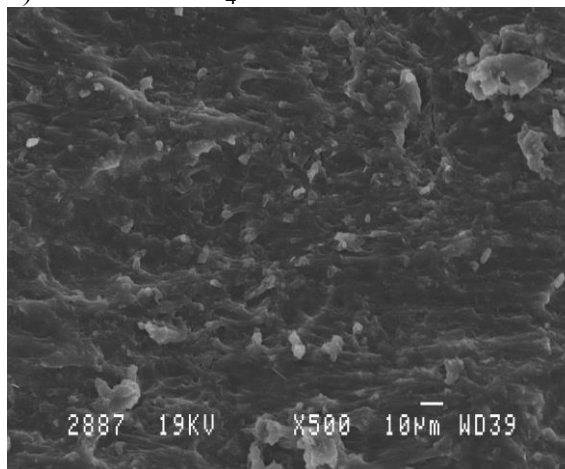
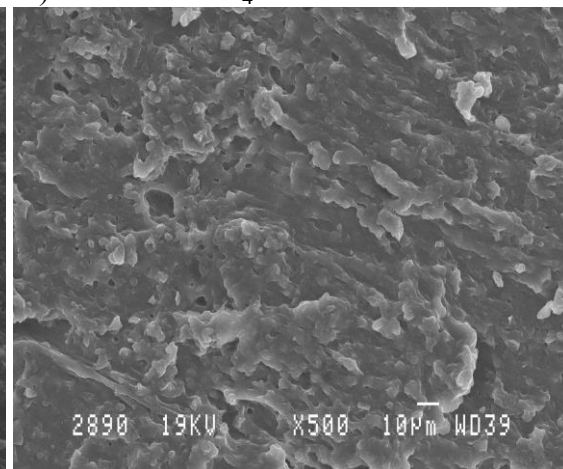
г) ПА-6/ППГ/Графит=90/3/7 мас.%



д) ПА-6/ППГ/Графит=87/3/10 мас.%



Фиг. 43 СЕМ снимки на композити при 3% МА и различна концентрация на графит

а) ПА-6/ППГ /B₄C=95/3/2б) ПА-6/ППГ /B₄C=92/3/5в) ПА-6/ППГ /B₄C=90/3/7г) ПА-6/ППГ /B₄C=87/3/10

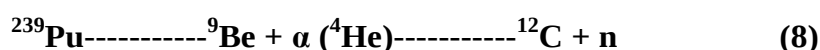
Фиг. 44 СЕМ снимки на съполимери и композити при 3% МА и различна концентрация на B₄C

Наблюдаваните изображения на ломовете от композитите потвърждават равномерното разпределение, както на графита, така и на B₄C. Практически, частиците на пълнителя са обвити от полимерната фаза и в този случай можем да отбележим, че тяхното действие е усилващо. То ще зависи от силата на взаимодействие между полимера и пълнителя, специфичната повърхност на последния, размера на частиците, взаимодействието „пълнител-пълнител“. Съобразно получените данни се наблюдава известен синергизъм на напълването и еластификацията с ППГ, водещ до подобрени физико-механични характеристики.

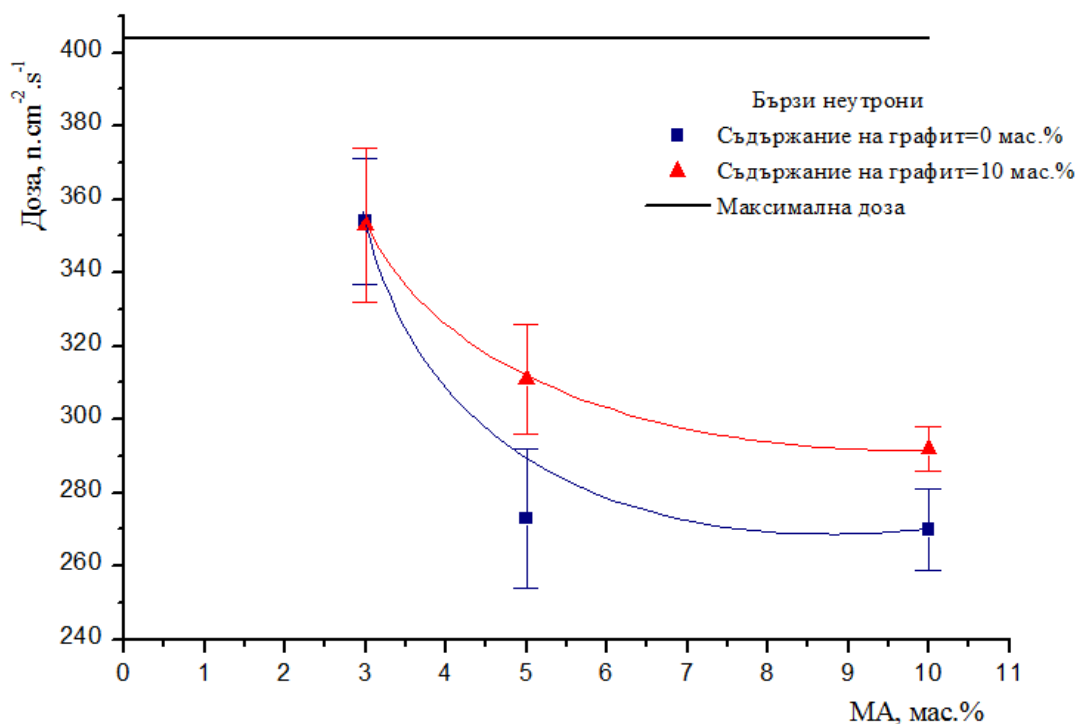
5.3. Абсорбция на нейтрони

Прилагането на концепцията „мономер-готово изделие“ чрез използването на графит и В₄С като пълнители дава практическата възможност да бъдат получени защитни радиационни екрани в рамките на няколко минути. Както е известно и двата пълнителя се използват като забавители на нейтрони-модератори или абсорбери в ядрените реактори.

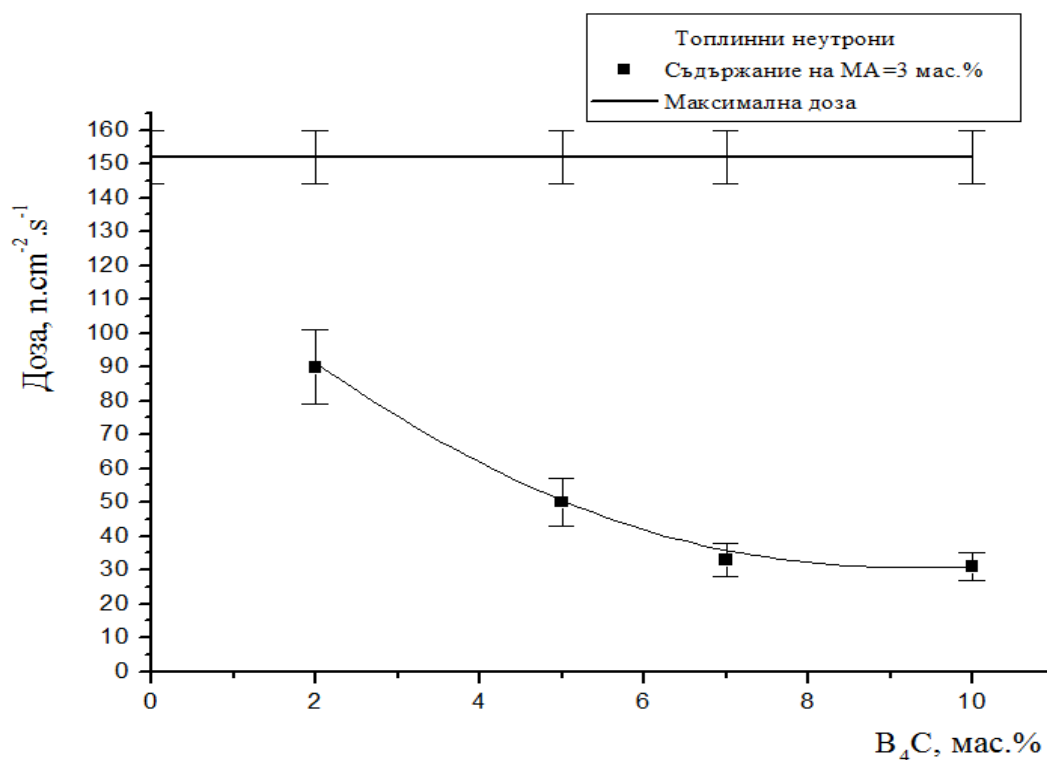
Експериментите са проведени с Pu-Be източник на нейтрони, получени чрез α-разпад на плутония и последващо взаимодействие с берилия:



Взаимодействието на композитите с бързите и топлинните нейтрони са представени на Фиг.45-48, като е означена и максималната доза, която източникът може да генерира.



Фиг. 45 Абсорбция на бързи нейтрони от ПА-6 композити с графит



Фиг. 48 Абсорбция на топлинни неутрони от ПА-6 композити с В₄С

От представените данни се вижда, че абсорбцията на бързи неутрони при ПА-6/ППГ/Графит композитите е в пряка връзка с количеството на макроактиватора, като при 10 мас.% МА се достигат най-високите нива. При взаимодействието на ПА-6/ППГ/В₄С с бързите неутрони е налице известна корелация между неговата концентрацията на пълнителя и абсорбцията, но както и при графита в изследваните граници защитния ефект е минимален. Това може да се очаква, защото както отбелязахме графита (въглеродните ядра) са само модератор на бързите неутрони.

При топлинните неутрони се наблюдава подобно поведение на ПА-6/ППГ/Графит пробите, а именно МА да бъде основният фактор на абсорбция.

При ПА-6/ППГ/В₄С композитите, вече се проявява отчетлива взаимовръзка между концентрацията на пълнителя и абсорбцията, като при 10 мас.% достига максимална стойност. В случая В₄С проявява очаквания абсорбиращ ефект.

Получените данни от абсорбцията на неутрони в съчетание с описаните вече добри физико-механични отнасяния на композитите (ДМТА) и равномерно разпределение на пълнителите (ДСК, ТГА, СЕМ) дават практическата възможност в една стъпка да бъдат синтезирани защитни екрани на база ПА-6/ППГ/В₄С, в съотношение на компонентите 85/5/10 мас. %.

Същевременно, множеството изследвания в областта на взаимодействието на различни пълнители с микровълнови лъчения [124] показват, че напълнените с графит композити биха поглъщали електромагнитни вълни (дължина на вълната 1мм до 1м) в областта 1-18 GHz, като по този начин кръгът от възможни приложения се разширява с:

Телекомуникационни съоръжения

Антирадарни технологии

Защита от електромагнитни лъчения

Изводи

1. За първи път успешно е приложена концепцията за едностъпален синтез на композитни материали на база Полиамид-6 и функционализиран с Изофорон диизоцианат Полипропилен гликол в присъствие на модифициращи пълнители- графит и B_4C по метода на активираната анионна полимеризация на ϵ -CL.
2. Установено е влиянието на концентрацията на макроактиватора и пълнителите върху хода на полимеризацията на ϵ -CL.
3. На база ДСК анализ е доказано, че композитите се характеризират с наличието на един ендотермичен пик, съответстващ на топенето на Полиамид-6 сегментите, и една температура на встъкляване, което показва, че аморфната фаза е хомогенна и не се наблюдава фазово разслояване.
4. Установено е, че съществува пряка връзка между промяната в състава на композитите и надмолекулните структури, потвърдена от ДСК и СЕМ данните на база степента на кристалност.
5. Чрез ДСК и ТГА методите е доказано, че Полиамид-6/Полипропилен гликол композитните материали притежават подобрена топлопроводност спрямо тази на чистите съполимери. ТГА данните показват също и подобрена термостабилност на композитите.
6. С ДМТА анализи и изследвания на якостта на удар е потвърдена еластификацията на Полиамид-6 и е доказано положителното влияние на макроактиватора и пълнителите върху физико-механичните отнасяния на композитите.
7. Чрез изследване абсорбцията на неутрони е дефинирана възможността за прилагане на получените по RIM технологията композити, съдържащи графит и борен карбид при изработване на компоненти за радиационна защита.

Приноси на дисертационния труд

Съобразно поставените цели на дисертацията, може да се отбележи, че те бяха изпълнени в своята пълнота. Приносите на настоящия труд в резултат от проведените изследвания са следните:

- Едностъпален синтез на композитни материали на базата на Полиамид-6 по пътя на активираната анионна полимеризация в присъствието на модифициращи пълнители-графит и B_4C .
- Изяснено е влиянието на посочените пълнители и макроактиватора в различни комбинации, върху физико-механичните отнасяния на композитите, така щото да се осигури оптимален баланс на експлоатационните им характеристики, като за подобни комбинации от реагенти и пълнители, литературни данни липсват.
- Доказана е възможността за използването на получените композити в широк диапазон от приложения, свързани с военното дело и индустрията.
- От икономическа гледна точка, описаният в дисертацията метод дава възможност за внедряване на енергоефективно производство на различни по мащаб промишлени производства от малки до голямо серийни.

Научни публикации свързани с дисертацията

1. **Krastev P.**, Neutron absorption of composites based on Polyamide-6, J. Chem. Techn. Metall., 50, 5 , 584-588, 2015
2. **Krastev P.**, Thermomechanical properties of Polyamide-6/Polypropylene glycol copolymers with mineral additives, Bulg. Chem. Comm., 48, 114-119, 2016