

На правах рукописи



Леонов Дмитрий Владимирович

**РАЗРАБОТКА ПОЛИАМИДА-6 ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО
ОКИСЛЕННЫМ ГРАФИТОМ**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2019

Работа выполнена на кафедрах «Химия и химическая технология материалов» и «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»
Устинова Татьяна Петровна

Официальные оппоненты: **Базаров Юрий Михайлович** доктор технических наук, доцент, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Марков Анатолий Викторович доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО "МИРЭА - Российский технологический университет"

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов

Защита состоится «06» июня 2019 года в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство.)» по адресу 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1, конференц-зал (ауд. 156).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство.)» и на сайте университета <https://kosygin-rgu.ru>

Автореферат разослан « _____ » _____ 2019 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.144.07
канд.хим.наук, доцент



Кузнецов Д.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Исследования в области модификации полимеров функциональными добавками широко используются для создания полимерных материалов с заданным комплексом потребительских характеристик. Так, для придания полимерным композиционным материалам и изделиям на их основе высоких показателей функциональных свойств используют различные модифицирующие добавки, например, оксиды металлов или графит, содержание которых в полимерной матрице составляет от 30 до 40%. Особый интерес, как альтернатива графиту среди углеродных модификаторов, представляет окисленный (интеркалированный) графит, проявляющий способность к терморасширению в условиях синтеза полимерных матриц.

К числу промышленных термопластичных связующих, широко используемых для производства композитных материалов функционального назначения, относится полиамид-6, который отличается хорошими технологическими и эксплуатационными характеристиками, а также широкими областями применения изделий на его основе. Для направленного регулирования свойств полиамидов используют введение модифицирующих добавок в полиамидные композиции, либо модифицируют полимер на стадии его синтеза путем введения модификатора в полимеризующуюся систему.

Перспективы метода совмещения компонентов в процессе полимеризации определяются возможностью достижения равномерного распределения модификатора в полимерной матрице, созданием высоконаполненных композитов уже на стадии синтеза, сокращением стадий технологического процесса и получением готовых к переработке композиционных материалов.

Степень разработанности темы. В настоящее время различными отечественными и зарубежными научными коллективами разработаны композиционные материалы функционального назначения на основе термопластичных матриц с использованием дисперсных углеродных наполнителей. Однако, в технологии композитов остаются актуальными задачи поиска новых углеродных модификаторов и альтернативных решений по их совмещению с полимером, обеспечивающих получение конкурентоспособных композиционных материалов, не уступающих по свойствам зарубежным аналогам.

Цель работы – синтез модифицированного углеродными наполнителями полиамида-6 и получение полимера инженерно-технического назначения с высокими показателями функциональных свойств.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие **задачи**:

- изучены особенности синтеза, исследована структура и комплекс свойств полиамида-6, модифицированного электрохимически окисленным графитом;
- научно обоснован выбор состава, изучены структурные особенности и свойства полиамида-6, наполненного на стадии синтеза химически окисленным графитом;
- исследована возможность модификации полиамида-6 на стадии его синтеза субмикро- и нанодисперсными углеродными наполнителями;

- дана сравнительная оценка свойств модифицированного электрохимически окисленным графитом полиамида-6 с отечественными и зарубежными аналогами, разработана нормативно-техническая документация на материал и предложены области его практического применения.

Научная новизна работы:

- установлены физико-химические особенности получения полиамида-6, модифицированного окисленным графитом, заключающиеся в терморасширении исследуемого модификатора в процессе синтеза полимера с формированием квазинепрерывной углеродной фазы в полимерной матрице, обеспечивающей повышение функциональных характеристик модифицированного полимера;

- выявлено влияние окисленного графита на формирование структуры полиамидной матрицы в композиционном материале, определяемое ростом суммарного теплового эффекта и энергии активации термоокислительной деструкции, что подтверждает повышение термостабильности модифицированного полиамида-6;

- доказано образование адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель, о чем свидетельствуют данные инфракрасной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Теоретическая значимость результатов исследований, представленных в диссертационной работе, заключается в развитии и расширении современных представлений о возможности использования полимеризационного совмещения компонентов в технологии композиционных материалов на основе термопластичных матриц и углеродных наполнителей, а также влиянии исследуемых модификаторов на химический состав, структуру и свойства модифицированного полиамида-6.

Практическая значимость работы. Разработан полимерный композиционный материал с высокими показателями функциональных свойств на основе полиамида-6, модифицированного электрохимически окисленным графитом. Даны рекомендации по изготовлению на его основе деталей технического назначения, в том числе с антифрикционными свойствами, для применения на предприятиях тяжелого машиностроения и оборонно-промышленного комплекса.

Предложена технологическая схема получения модифицированного электрохимически окисленным графитом полиамида-6, разработаны бизнес-план по организации выпуска деталей технического назначения на его основе и технические условия ТУ2291-001-34267369-2018 на материал «Полиамид 6, модифицированный окисленным графитом».

Получен патент РФ на изобретение «Способ получения композиционного материала на основе полиамида» № 2661235 от 13.07.2018.

Материалы диссертационной работы использованы в лекционных спецкурсах при подготовке бакалавров, магистров и аспирантов по направлению 18.00.00 – Химическая технология.

Методология и методы исследований. Методологической основой исследований, представленных в диссертационной работе, является современный опыт ведущих отечественных и зарубежных специалистов в области получения полимерных композиционных материалов функционального назначения на основе термопластичных матриц и углеродных дисперсных модификаторов.

Исследования проводились с применением современных инструментальных методов, включающих импедансметрию, дифференциально-сканирующую калориметрию, термогравиметрический анализ, инфракрасную спектроскопию, оптическую микроскопию, сканирующую электронную микроскопию, атомно-силовую микроскопию, а также оригинальных методик для проведения трибологических испытаний «ring on disk» и стандартных методов и методик для определения показателей свойств полимерных композиционных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты комплексных исследований структуры и свойств полиамида-6, модифицированного электрохимически окисленным графитом;
- обобщенные данные по оценке структурных особенностей, физико-механических и функциональных свойств полиамида-6, наполненного на стадии синтеза химически окисленным графитом промышленных марок;
- результаты сравнительной оценки свойств модифицированного электрохимически окисленным графитом полиамида-6 с отечественными и зарубежными аналогами и технологические рекомендации по его получению.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Достоверность результатов исследований, изложенных в диссертации, подтверждается достаточным объемом экспериментальных данных, которые получены с использованием современных методов и методик исследования полимерных композиционных материалов, а также их корректной статистической обработкой и детальным анализом. Выводы по работе согласуются с современными научными трактовками и доводами отечественных и зарубежных авторов.

Результаты диссертационной работы обсуждались и докладывались на 15 Международных (2013-2018 гг.), 5 Всероссийских (2012-2014, 2016-2018 гг.), 3 региональных (2012-2013 гг.) и 1 Республиканской (Бухара, Узбекистан, 2014 гг.) научных и научно-практических конференциях, а также в рамках 9-го Саратовского салона изобретений, инноваций и инвестиций (2017 г.).

Личный вклад автора состоял в поиске и анализе литературных источников по теме диссертационной работы, постановке целей и задач, выполнении экспериментальных исследований и их обсуждении с научным руководителем, написании публикаций. Основные результаты диссертации получены автором лично.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 26 печатных работ, из них 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, одна из которых включена в базу данных SCOPUS. Получен патент РФ на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 163 страницах, содержит 56 таблиц, 46 рисунков и состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка используемой литературы, который включает 138 наименований, и 6 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражены актуальность темы, степень ее разработанности, цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методологические основы и методы исследования, основные положения, выносимые на защиту, степень достоверности результатов и данные по их апробации.

В первой главе представлен анализ литературы по использованию в технологии полимерных композиционных материалов функционального назначения современных термопластичных матриц и углеродных наполнителей. Обоснован выбор полимерного связующего – полиамида-6 и перспективных дисперсных углеродных модификаторов. Рассмотрены современные тенденции в области технологии совмещения компонентов при получении полимерных композиций на основе термопластичных матриц и функциональных модифицирующих добавок.

Во второй главе приведены объекты исследования, представлена характеристика методов и методик исследования.

Объектами исследования являлись модифицированный полиамид-6, получаемый методом катионной полимеризации с использованием в качестве катализатора – ортофосфорной кислоты (ГОСТ 6552-80) на основе ϵ -капролактама (ГОСТ 7850-2013) и углеродных модификаторов: электрохимически окисленного (интеркалированного) графита; химически окисленного графита промышленных марок (ТУ 84-7509103.353-92); углеродных нанотрубок марки Таунит-М (патент РФ № 2455229); технического углерода марки Printex XE 2-B (ГОСТ ISO 8511-2013).

Исследования проводили с применением современных инструментальных методов, а также стандартных и оригинальных методик определения структурных и функциональных характеристик полимерных композитов на основе полиамида-6 и углеродных модифицирующих добавок.

В третьей главе представлены результаты изучения особенностей синтеза, исследования структуры и свойств полиамида-6, модифицированного электрохимически окисленным графитом.

На основании анализа экспериментальных данных по оценке влияния содержания вводимого на стадии синтеза полиамида-6 электрохимически окисленного графита (0,1-1,5 %) на технологические, физико-химические и деформационно-прочностные свойства модифицированного полимера для исследования структурных особенностей и функциональных характеристик выбран полиамид-6, содержащий 1,0 % модификатора, что потребовало корректировки продолжительности полимеризации модифицированного полимера (таблица 1).

Таблица 1 – Зависимость свойств ПА-6, модифицированного 1,0 % электрохимически окисленного графита, от продолжительности синтеза

Свойства	Продолжительность полимеризации (в часах)				
	Модифицированного полимера*				Стандартного полимера
	2	3	4	5	
Молекулярная масса	5100	11300	15500	8200	8900
Константа Хаггинса	0,30	0,22	0,17	0,28	0,22
Содержание НМС, %	3,4	1,0	1,2	6,9	2,6

С применением математических методов планирования и обработки результатов эксперимента, установлено, что оптимальным является время синтеза 4 часа, которое позволяет получить полиамид-6 с более высокой молекулярной массой, линейной формой макромолекулы, о чем свидетельствует значение константы Хаггинса, и минимальным содержанием низкомолекулярных соединений.

Для предлагаемого состава модифицированного полиамида-6 проведена оценка терморасширения наполнителя в условиях синтеза полимера в сравнении с полимером, содержащим 0,5 % модификатора (рисунок 1).

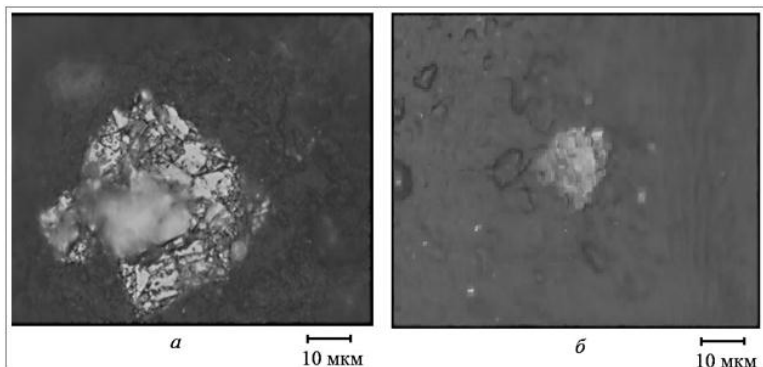


Рисунок 1 – Данные оптической микроскопии:

- а) – полиамид-6 + 0,5 % окисленного графита;
- б) – полиамид-6 + 1 % окисленного графита

Полученные данные подтверждают, что при полимеризации капролактама происходит терморасширение окисленного графита, приводящее к увеличению геометрических размеров модификатора в 4-10 раз при его однопроцентном содержании и в 15-40 раз при содержании 0,5 % при практически идентичном химическом составе модифицированного полиамида-6 (рисунок 2).

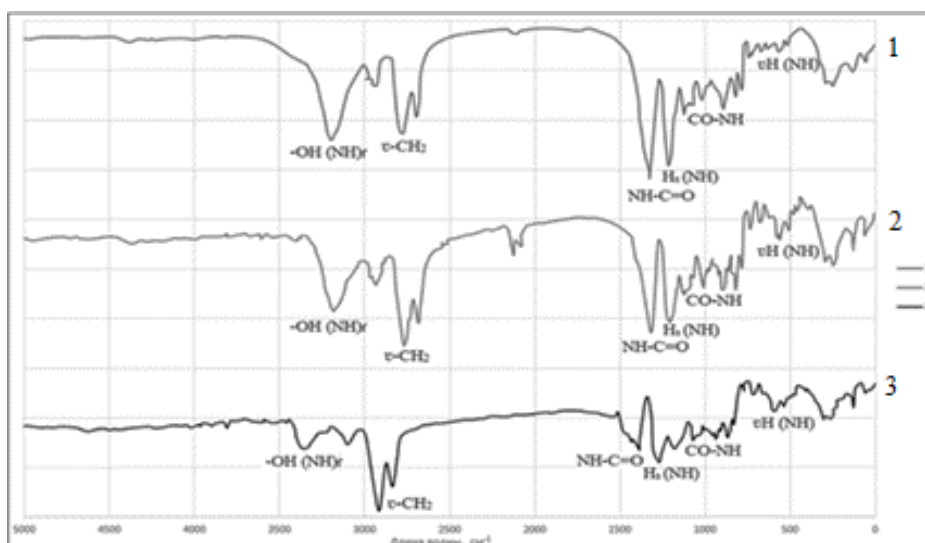


Рисунок 2 – Данные ИКС:

- 1 – полиамид-6 (лаб.);
- 2 – полиамид-6 + 0,5% окисленного графита;
- 3 – полиамид-6 + 1,0% окисленного графита

При этом введение окисленного графита повлияло на характер фазовых превращений при синтезе модифицированных полиамидов (рисунок 3).

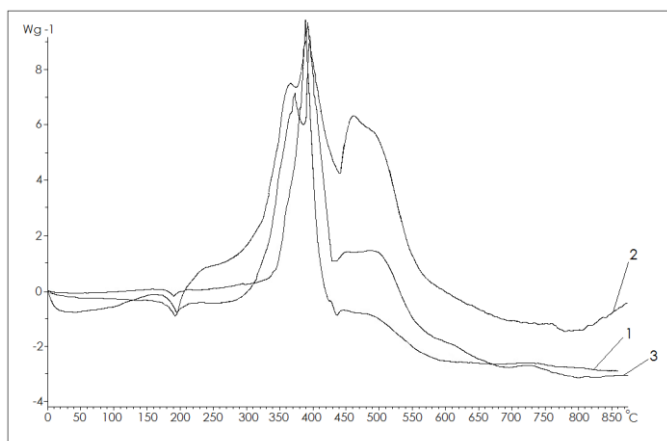


Рисунок 3 – Кривые ДСК:
1 – полиамид-6 (лаб);
2 – полиамид-6+0,5% ОГ;
3 – полиамид-6+1% ОГ

Так, в области температур 270-470 °С, соответствующих термоокислительной деструкции полиамида-6, двойной пик на кривых ДСК (рисунок 3, кривые 2,3) свидетельствует о выделении большего количества тепла у модифицированных полиамидов, содержащих 0,5 и 1,0 % окисленного графита по сравнению с немодифицированным ПА-6 (таблица 2).

Таблица 2 – Данные ДСК и ТГА

Исследуемый состав композиции	1 пик		2 пик		$\Sigma \Delta H$, Дж/г	E_a , кДж/моль
	$T_n - T_k / T_{max}$, °С	ΔH , Дж/г	$T_n - T_k / T_{max}$, °С	ΔH , Дж/г		
ПА-6 (лаб.)	263 – 647 / 444	958,7	отсутствует		958,7	86,5
ПА-6 + 0,5 % ОГ	303 – 468 / 424	1096,7	468 – 618 / 524	660,8	1757,5	112,2
ПА-6 + 1,0 % ОГ	281 – 461 / 426	2504,6	461 – 602 / 511	317,6	2821,2	114,0

Все это в совокупности с увеличением энергии активации процесса деструкции модифицированного полимера на 25,7-27,5 кДж/моль по данным термогравиметрического анализа подтверждает повышение термостабильности модифицированных полиамидов.

Очевидно, это связано с особенностями структуры модифицированных полиамидов, формируемой на стадии синтеза в присутствии электрохимически окисленного графита (рисунок 4).

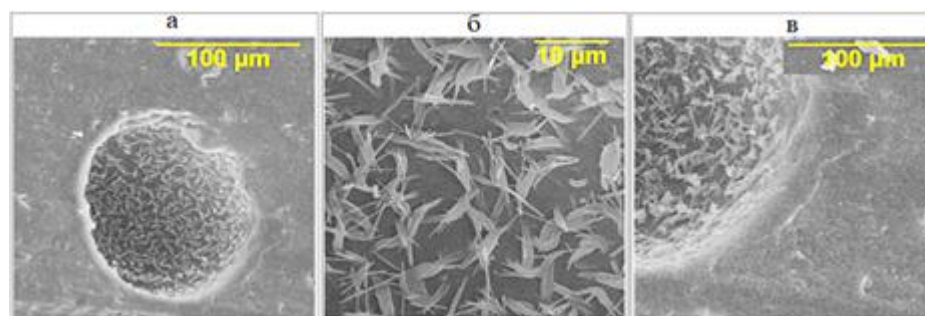


Рисунок 4 – Данные электронной микроскопии: полиамид-6, модифицированный 1 % электрохимически окисленного графита

Как видно из микрофотографий (рисунок 4), модифицированный полиамид-6 содержит частицы терморасширенного графита с четко выраженной шарообразной формой (а), встроенные в полимерную матрицу. Следует отметить, что область контакта между модификатором и полимером характеризуется наличием изотропно расположенных полимерных лепестковых образований (б), формирующих общий адгезионный слой между полиамидной матрицей и углеродной фазой (в).

Изменение морфологии поверхностных слоев получаемого материала подтверждено также данными АСМ (рисунок 5).

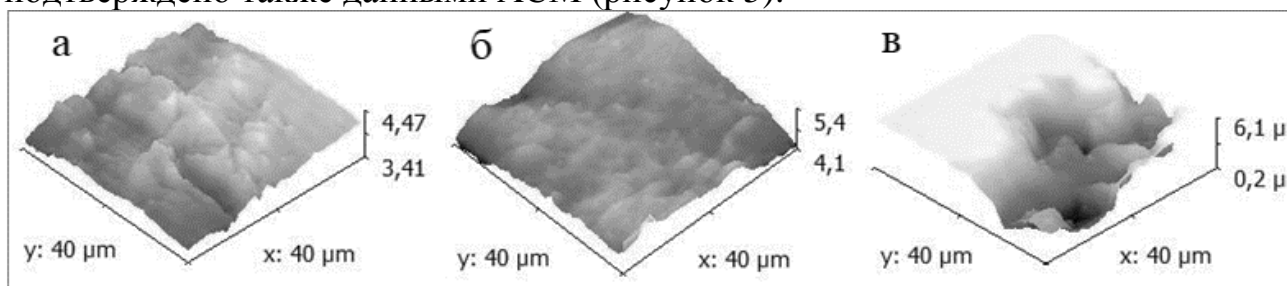


Рисунок 5 – Микрофотографии поверхности полимеров, полученные методом АСМ: а – полиамид-6 (лаб.); б – полиамид-6+ 0,5 % ОГ; в – полиамид-6 + 1 % ОГ

Установлено, что вместо «низкохолмистой» поверхности у немодифицированного полимера (а, высота микрорельефа 1,1-2,0 мкм) и полиамида-6, модифицированного 0,5 % окисленного графита (б, высота рельефа 1,2-2,2 мкм), у полиамида-6, содержащего 1 % модифицирующей добавки (в), формируется «кратеросодержащий» поверхностный слой со значительными углублениями (до 7,8 мкм) и высотой рельефа до 5,8 мкм.

Исследование особенностей структуры модифицированного полиамида-6 подтверждает эффект терморасширения окисленного графита в условиях синтеза полимера и формирование квазинепрерывной углеродной фазы, что должно повысить значения его функциональных характеристик. В связи с этим на следующем этапе работы изучены электропроводящие и трибологические свойства модифицированных полиамидов.

Оценка удельного объемного электрического сопротивления (рисунок 6 А) полиамида-6, модифицированного 1 % электрохимически окисленного графита (строка 3), показала снижение значения этого показателя более чем в 3 раза по сравнению с немодифицированным полимером (строка 1).

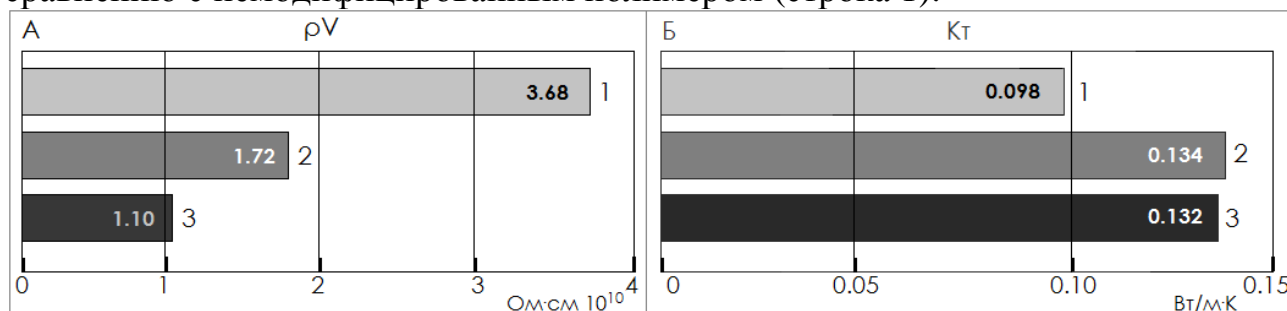


Рисунок 6 – Данные по удельному объемному электрическому сопротивлению и коэффициенту теплопроводности: 1 – ПА-6 (лаб.); 2 – ПА-6 + 0,5 % эл.хим. ОГ; 3 – ПА-6 + 1,0 % эл.хим. ОГ

При этом полиамид-6, модифицированный малыми добавками электрохимически окисленного графита (рисунок 6 Б, строки 2,3), обладает коэффициентом теплопроводности большим, чем у немодифицированного полимера (строка 1) на 35, 7 %.

Для изучения трибологических свойств синтезируемых материалов был использован метод динамического истирания ring on disk (рисунок 7).

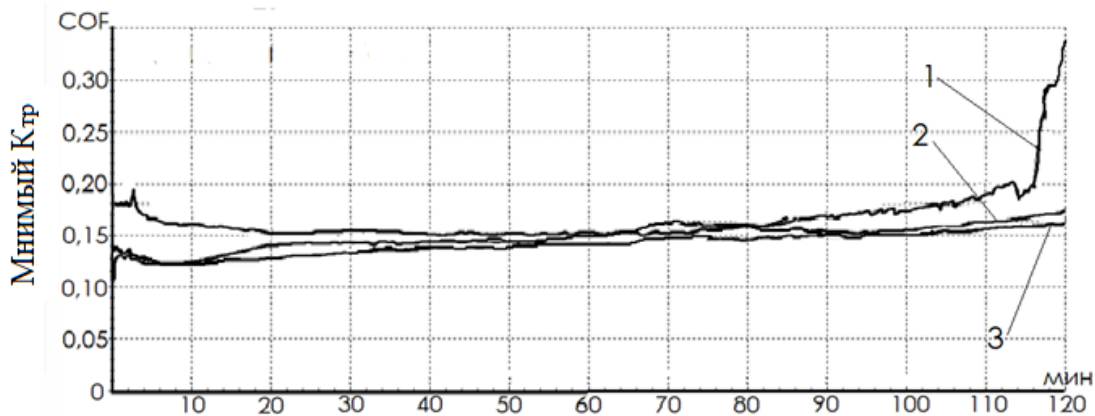


Рисунок 7 – Данные по износостойкости: 1-полиамид-6 (лаб.); 2-полиамид-6+0,5% эл.хим. ОГ; 3-полиамид-6+1% эл.хим. ОГ

Из приведенных данных видно, что при испытаниях длительностью до 90 минут характер износа образцов аналогичен. При времени истирания более 90 минут у немодифицированного полиамида-6 (кривая 1) мнимый коэффициент трения увеличивается с 0,17 до 0,34 при достижении времени испытания 120 минут, в то время как у графитомодифицированных образцов (кривые 2,3) характер кривых износостойкости остается неизменным.

Для оценки эффективности модификации полиамида-6 1 % электрохимически окисленного графита проведен сравнительный анализ его коэффициента трения с ПА-6, наполненным на стадии синтеза промышленным тигельным графитом (рисунок 8).

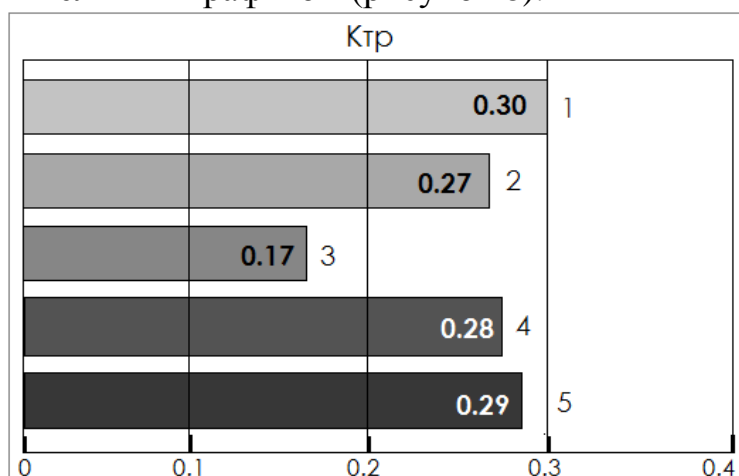


Рисунок 8 – Данные по коэффициенту трения:
 1-полиамид-6 (лаб.);
 2-полиамид-6+0,5% эл.хим. ОГ;
 3-полиамид-6+1% эл.хим. ОГ;
 4-полиамид-6+0,5% ТГ;
 5-полиамид-6+1,0 % ТГ

Полученные данные подтверждают, что полимер, содержащий 1% электрохимически окисленного графита (строка 3), отличается меньшей величиной коэффициента трения по сравнению с немодифицированным

полиамидом-6 на 40% (строка 1) и на 33% с полиамидом, модифицированным тигельным графитом (строка 5).

В работе изучена эффективность метода совмещения компонентов в процессе полимеризации при получении графитомодифицированного полиамида-6 путем сравнения с традиционной технологией наполнения термопластов методом экструзии.

Установлено, что экструзионное совмещение полиамида-6 с электрохимически окисленным графитом нецелесообразно, так как затрудняет терморасширение модификатора и не обеспечивает повышения значений технологических и физико-механических свойств (таблица 3).

Таблица 3 – Технологические и деформационно-прочностные свойства модифицированного полиамида-6

Показатель Состав полимера	Температура плавления, °С	ПТР, г/10 м	Разрушающее напряжение, МПа, при			Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Бринеллю, МПа
			раст.	сжат.	изг.		
ПА-6	221	22	44	100	70	19	100
ПА-6+1,0% ОГ (нс*)	219	17	28	68	48	15	115
ПА-6+1,0% ОГ (эс**)	217	17	30	63	55	17	98
ПА-6+1,0% ТРГ (эс**)	219	19	27	44	38	11	64

*- полимеризационное совмещение;

** - экструзионное совмещение.

В свою очередь, при совмещении компонентов на стадии синтеза формируется композит с квазинепрерывной углеродной фазой при большей степени сохранения твердости, деформационно-прочностных и технологических свойств модифицированного полимера, что позволяет перерабатывать его традиционными способами формования изделий.

В четвертой главе обоснован выбор состава, изучена структура и проведена оценка комплекса свойств полиамида-6, наполненного химически окисленным графитом различных промышленных марок с использованием метода совмещения компонентов в процессе полимеризации.

Анализ результатов изучения влияния 0,5-1,0 % исследуемых марок химически окисленного графита на технологические, физико-химические и деформационно-прочностные свойства синтезируемого в их присутствии полиамида-6 показал большую эффективность таких углеродных модификаторов как EG 250-80 и EG 350-50.

Изучение полиамида-6, модифицированного на стадии синтеза окисленным графитом, методом ИКС подтвердило, что общая спектральная картина химически окисленного графита идентична спектрам электрохимически окисленного графита, как и форма терморасширенных частиц модификатора, встроенных в полимерную матрицу (рисунок 9). Однако степень терморасширения электрохимически окисленного графита (2 а) на порядок выше, чем у окисленного графита марки EG 250-80 (3 а) и сопоставима со степенью терморасширения окисленного графита марки EG 350-50 (4 а).

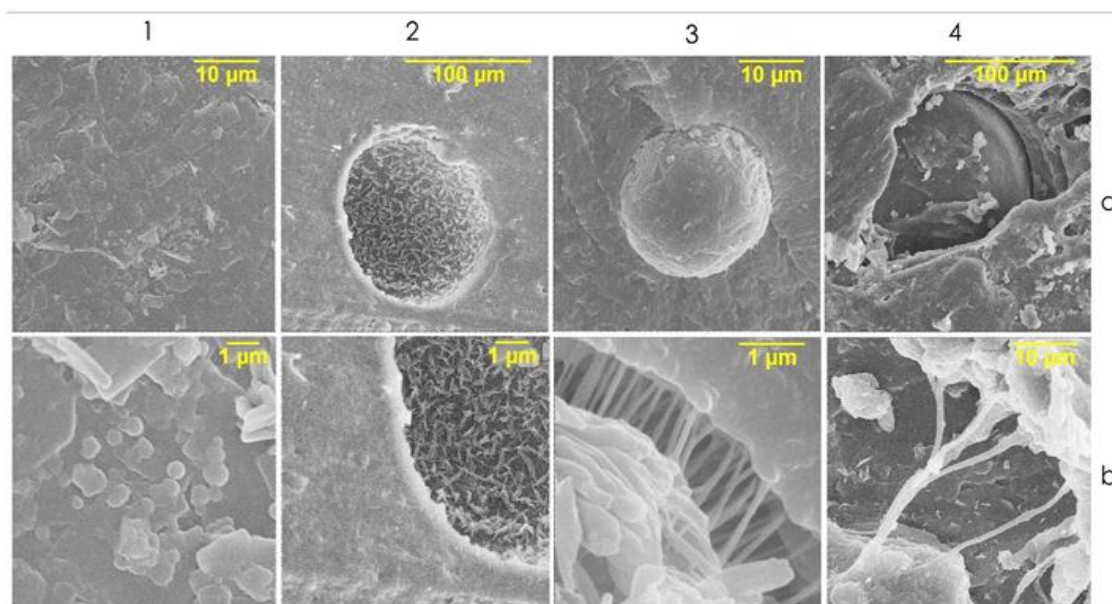


Рисунок 9 – Данные электронной микроскопии: 1-ПА-6 (лаб.); 2-ПА-6+1% ОГ; 3-ПА-6+1% EG 250-80; 4-ПА-6+1% EG 350-50; а-10000-25000х, б – 50000х

Очевидно, механизм терморасширения графита, окисленного электрохимическим и химическим способами, одинаков, но степень расширения и поверхность терморасширенных частиц различны. Для терморасширенного графита, окисленного электрохимическим способом, характерно образование на поверхности изотропно расположенных лепестковых структур (2 а), в то время как терморасширенные частицы химически окисленного графита представляют собой слоистые образования (3 а, 4 а). Однако, и в том, и другом случае, происходит увеличение показателей функциональных свойств модифицированного полиамида-6 (таблица 4, рисунок 10).

Так, изучение функциональных характеристик графитомодифицированных полимеров (таблица 4) показало, что введение 1 % химически окисленного графита в полиамидную матрицу приводит к повышению электропроводящих характеристик синтезируемого полимера и снижению коэффициента трения. Полученными данными подтверждено, что наиболее эффективным является химически окисленный графит марок EG 250-80 и EG 350-80.

Таблица 4 – Функциональные характеристики модифицированного полиамида-6

Показатель Материал	Удельная объемная электропроводность, См/см 10^{10}	Коэффициент трения
ПА-6 (лаб.)	1,10	0,30
ПА-6+1,0% ОГ	3,92	0,17
ПА-6+1,0% EG 150	2,14	0,26
ПА-6+1,0% EG 250-80	2,61	0,18
ПА-6+1,0% EG 350-50	2,08	0,24
ПА-6+1,0% EG 350-80	2,55	0,20

При этом установлено (рисунок 10), что введение в полимер 1% химически окисленного графита промышленных марок приводит к увеличению показателя

коэффициента теплопроводности при использовании модификаторов марок EG 250-80 и EG 350-50 в два раза.

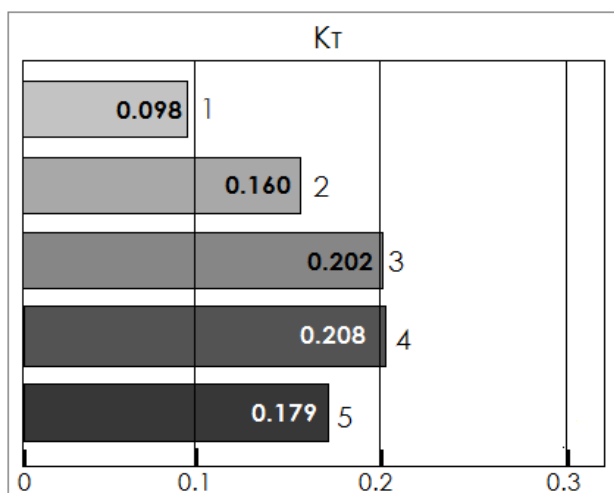


Рисунок 10 – Коэффициент теплопроводности модифицированного ОГ полиамида-6:

- 1 - ПА-6 (лаб.);
- 2 - ПА-6+1,0% EG 150;
- 3 - ПА-6+1,0% EG 250-80;
- 4 - ПА-6+1,0% EG 350-50;
- 5 - ПА-6+1,0% EG 350-80.

Учитывая перспективность применения высокодисперсных видов графита, в работе исследовали влияние на свойства полиамида-6 субмикроскопических и наноразмерных углеродсодержащих модификаторов – УНТ марки Таунит-М и дисперсной сажи марки Printex XE 2-B.

По результатам оценки влияния их содержания на технологические, физико-химические и деформационно-прочностные свойства модифицированных полиамидов установлено, что характер действия малых добавок исследуемых углеродных наполнителей аналогичен влиянию окисленного графита, то есть наблюдается снижение физико-механических характеристик синтезируемого материала. При этом, для модифицированных полиамидов отмечается неоднозначное изменение функциональных свойств (таблица 5).

Таблица 5 – Функциональные свойства модифицированного полиамида-6

Показатель / Материал	Удельная объемная электропроводность, См/см 10^{10}	Коэффициент трения	Коэффициент теплопроводности, Вт/м К
ПА-6 (лаб.)	1,10	0,30	0,098
ПА-6+0,5% УНТ	1,56	0,26	0,102
ПА-6+1,0% УНТ	1,96	0,22	0,128
ПА-6+0,5% сажа	0,94	0,27	0,106
ПА-6+1,0% сажа	0,96	0,24	0,118

При использовании УНТ и дисперсной сажи проявляется лишь тенденция к повышению тепло- и электропроводящих показателей и снижению коэффициента трения углероднаполненного материала по сравнению с немодифицированным полиамидом-6. Выбор и оптимизация состава полиамида-6, модифицированного на стадии синтеза субмикроскопическими и наноразмерными наполнителями, является предметом дальнейших исследований.

В пятой главе дана оценка технического уровня разработанного материала и сформулированы технологические рекомендации по получению полиамида-6, модифицированного углеродными наполнителями.

Для решения вопросов коммерциализации модифицированного электрохимически окисленным графитом полиамида-6 проведена сравнительная оценка его свойств с аналогами (таблица 6), которая подтвердила конкурентоспособность разработанного материала. Так, при содержании окисленного графита 1 % и близкой или меньшей цене разработанных полиамидов-6 их коэффициент трения соответствует уровню этого показателя у промышленных углеродных аналогов со степенями наполнения 5-30 % при сопоставимых механических характеристиках.

Таблица 6 – Характеристики модифицированного полиамида-6 и промышленных аналогов

<i>Марка</i> <i>Показатель</i>	<i>ПА-6+ 1% ОГ</i>	<i>ПА-6+ 1% EG 250-80</i>	<i>ПА-6 ЛГ5</i>	<i>ПА- 6МГ</i>	<i>TECHNY L C- 206F</i>	<i>LUMID GP- 1100AR</i>	<i>Amilan CM1023- G1000</i>
Наполнитель	Эл.хим. ОГ	Хим. ОГ	ТГ	ТГ	ТГ	ТГ	ТГ
Содержание наполнителя, %	1	1	5	10-30	10-20	30	10
Коэффициент трения	0,17	0,18	0,15- 0,17	0,20- 0,25	0,15- 0,30	0,20	0,14-0,16
% сохранения: - разрушающего напряжения при растяжении; - ударной вязкости	64 79	89 100	64 28	76 40	59 25	- 73	88 36
Страна производитель	Россия	Россия	Россия	Россия	Франция	Корея	КНР
Отпускная цена, руб./кг	310	310	310	350	425	410	310,00

В работе предложена принципиальная технологическая схема получения модифицированного 1,0 % электрохимически окисленного графита, особенностями которой являются проведение катионной полимеризации капролактама в трех последовательно установленных двухшнековых реакторах типа НОСТ, а также отсутствие стадии экстракции низкомолекулярных соединений из модифицированного полимера, что позволяет исключить из технологического процесса его получения участок регенерации экстракционных вод.

Кроме того, на полиамид-6, модифицированный 1 % электрохимически окисленного графита, разработан бизнес-план проекта «Предприятие по выпуску полиамидных роликовых изделий», получен патент на изобретение и разработаны технические условия на материал.

ВЫВОДЫ

Результаты проведенных в диссертационной работе исследований обеспечивают расширение современных представлений об особенностях получения полимерных композиционных материалов функционального назначения и позволяют сделать следующие выводы:

1. Разработан полиамид-6, модифицированный на стадии синтеза электрохимически и химически окисленным графитом марки EG-250-80 с высокими показателями функциональных свойств.

2. Изучены особенности синтеза полиамида-6, модифицированного электрохимически окисленным графитом. Обоснован выбор параметров синтеза модифицированного полимера, обеспечивающих получение полиамида-6 с молекулярной массой 16000. Установлено, что оптимальным, с точки зрения повышения показателей функциональных свойств композита, количеством вводимой в полиамид-6 модифицирующей добавки является 1 масс. %.

3. Доказано, что на стадии синтеза полиамида-6 происходит терморасширение электрохимически окисленного графита, в результате чего в полимерной матрице формируется квазинепрерывная углеродная фаза, обеспечивающая повышение функциональных свойств модифицированного полимера по сравнению с немодифицированным: объемное электрическое сопротивление уменьшается более чем в 3 раза, на 40 % снижается коэффициент трения, коэффициент теплопроводности возрастает на 35%, а также увеличивается износостойкость.

4. Исследованы структурные особенности и проведена оценка комплекса свойств полиамида-6, наполненного на стадии синтеза химически окисленным графитом промышленных марок. Отмечено, что влияние промышленных марок химически окисленного графита аналогично влиянию электрохимически окисленного модификатора. Установлено, что лучшим комплексом деформационно-прочностных, физико-химических, технологических и функциональных характеристик отличается полиамид-6, модифицированный 1 масс. % химически окисленного графита марки EG 250-80.

5. Изучена возможность модификации полиамида-6 малыми добавками субмикро- и нанодисперсных углеродных наполнителей (УНТ, дисперсная сажа). Показано, что при введении данных модификаторов наблюдается лишь тенденция к повышению тепло- и электропроводимости синтезируемых полимеров.

6. Проведена оценка технического уровня полиамида-6, модифицированного 1 % электрохимически и химически окисленным графитом марки EG-250-80. Выявлено, что при малом содержании окисленного графита и близкой или меньшей цене разработанных полиамидов-6 их коэффициент трения соответствует уровню этого показателя у промышленных углеродсодержащих аналогов со степенями наполнения 5-30 %.

7. Разработаны технические условия на полученный композит, бизнес план по организации выпуска деталей технического назначения на основе модифицированного окисленным графитом полиамида-6 и предложена

принципиальная технологическая схема получения гранулированного полимера, модифицированного электрохимически окисленным графитом.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Публикации в рецензируемых журналах и изданиях, включенных в перечень ВАК

1. **Леонов, Д.В.** Изучение структурных особенностей полиамида-6, модифицированного окисленным графитом / Леонов Д.В., Левкина Н.Л., Устинова Т.П., Арзамасцев С.В. // Перспективные материалы. - 2018. - № 6. - С. 40-45.

2. **Леонов, Д.В.** Комплексная оценка свойств полиамида-6, модифицированного промышленными марками окисленного графита / Леонов Д.В., Устинова Т.П., Левкина Н.Л. // Пластические массы. - 2017. - № 5-6. - С. 38-40.

3. **Леонов, Д.В.** Выбор состава и комплексная оценка свойств полиамида-6, модифицированного окисленным графитом / Леонов Д.В., Левкина Н.Л., Устинова Т.П. // Журнал прикладной химии. - 2015. - Т. 88, № 6. - С. 957-962 [**Leonov, D.V.** Choice of the composition and complex evaluation of the properties of polycaprolactam modified with oxidized graphite / D.V. Leonov, N.L Levkina, T.P. Ustinova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 88. - № 6. – pp. 1049-1053].

4. **Леонов, Д.В.** Полиамид-6, модифицированный окисленным графитом: синтез, структурные особенности и свойства / Леонов Д.В., Устинова Т.П., Левкина Н.Л., Сладков О.М. // Дизайн. Материалы. Технология. - 2014. - № 5 (35). - С. 42-45.

Патенты

1. Пат. 2661235 Российская Федерация, МПК С 08 L 77/02, С 02 К 3/04, С 08 G 69/16, С 08 J 5/016, С 08 F 2/044 Способ получения композиционного материала на основе полиамида / **Леонов Д.В.**, Устинова Т.П., Левкина Н.Л., Финаенов А.И.; заявитель; патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А." (СГТУ имени Гагарина Ю.А.). - № 2017121713; заявл. 20 июня 2017 г.; опубл.13.07.2018, Бюл. № 20.

Другие статьи и материалы конференций:

1. **Леонов, Д.В.** Изучение свойств полиамида-6, модифицированного на стадии синтеза субмикро- и наноразмерными углеродсодержащими добавками / Леонов Д.В., Левкина Н.Л., Устинова Т.П. // Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы: сборник материалов VIII Международной молодежной научной конференции. - Саратов: Сарат. гос. техн. ун - т, 2018. - С. 120-124.

2. **Леонов, Д.В.** Перспективные композиционные материалы на основе полиамида-6 / Леонов Д.В., Розов Р.М., Левкина Н.Л., Борисова Н.В., Устинова Т.П. // Актуальные проблемы и пути развития энергетики, техники и технологий: сборник трудов IV Международной научно-практической конференции. - М.: НИЯУ МИФИ; Балаково: БИТИ НИЯУ МИФИ, 2018. - С. 240-243.

3. **Леонов, Д.В.** Оценка функциональных свойств углероднаполненного полиамида-6 / Леонов Д.В., Устинова Т.П., Левкина Н.Л. // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. материалов VII Всерос. конф. с междунар. участием. - Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2018. - С. 128-129.

4. **Леонов, Д.В.** Особенности совмещения компонентов в технологии модифицированного окисленным графитом полиамида-6 / Леонов Д.В., Устинова Т.П.,

Левкина Н.Л. // Экология, ресурсосбережение и охрана окружающей среды на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки: материалы Всероссийской научно-практической конференции: в 2 т. Т. 2, Нижнекамск. 19 мая 2017 г. - Нижнекамск: Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО "Казанский национальный исследовательский технологический университет", 2017. - С. 114-116.

5. **Леонов, Д.В.** Изучение функциональных свойств Полиамида-6, модифицированного на стадии синтеза углеродсодержащими наполнителями / Леонов Д.В., Устинова Т.П., Левкина Н.Л., Севостьянов В.П. // Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов: сборник материалов III Международной научной конференции молодых ученых. Том 2. - Саратов: ГАУ ДПО "СОИРО", 2017. - С. 86-89.

6. **Леонов, Д.В.** Исследование свойств полиамидного композита, полученного методом полимеризационного совмещения компонентов, на основе дисперсно-волоконистых наполнителей /Леонов Д.В., Розов Р.М., Арзамасцев В.С., Левкина Н.Л., Устинова Т.П. // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: доклады Международной конференции "Композит-2016". - Энгельс: ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2016. - С. 36-40.

7. **Леонов, Д.В.** Изучение физико-механических свойств полиамида-6, модифицированного на стадии синтеза окисленным графитом промышленных марок /Леонов Д.В., Матыцин А.С., Устинова Т.П. // Физикохимия процессов переработки полимеров: сборник трудов VI Всероссийской научной конференции (с международным участием) и III Всероссийской школы молодых ученых. - Иваново: АО "Ивановский издательский дом", 2016. - С. 176.

8. **Леонов, Д.В.** Влияние способа совмещения полиамида-6 с окисленным графитом на свойства модифицированного полимера /Леонов Д.В., Матыцин А.С., Устинова Т.П. // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы VIII Международной научно-инновационной молодежной конференции, Тамбов. 27-28 октября 2016 г. - Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2016. - С. 240-241.

9. **Леонов, Д.В.** Исследование влияния промышленных марок окисленного графита на свойства модифицированного полиамида-6 /Леонов Д.В., Устинова Т.П., Левкина Н.Л. // Новые полимерные композиционные материалы: материалы XI Международной научно-практической конференции, Нальчик. 16-20 сентября 2015 г. - Нальчик: Издательство "Принт Центр", 2015. - С. 166-168.

10. **Леонов, Д.В.** Особенности структуры и свойств полиамида-6, модифицированного графитом / Леонов Д.В., Устинова Т.П., Сладков О.М. // Проблемы и перспективы развития химии, нефтехимии и нефтепереработки: материалы Международной научно-практической конференции: в 2 т. Т. 1, Нижнекамск. 25 апреля 2014 г. - Нижнекамск: НХТИ ФГБОУ ВПО "КНИТУ", 2014.- С. 117-119.

11. **Леонов, Д.В.** Преимущества и особенности полимеризационного наполнения полиамида-6 терморасширенным графитом /Леонов Д.В., Устинова Т.П. // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы VI Международной научно-инновационной молодежной конференции, Тамбов. 29-31 октября 2014 г. - Тамбов: Изд-во ИП Чеснакова А.В., 2014. - С. 172-174.

12. **Леонов, Д.В.** Технологические особенности получения, модифицированного полиамида-6 / Леонов Д.В., Устинова Т.П., Сладков О.М. // Актуальные проблемы химической технологии: материалы Республиканской научно-практической конференции, Узбекистан, Бухара. 8-9 апреля 2014 г. - Ташкент: KAMALAK-PRESS, 2014.- С. 67-68.

13. **Леонов, Д.В.** Свойства модифицированного ПА6, полученного методом катионной полимеризации / Трофимов М.Ю., Леонов Д.В., Устинова Т.П., Лурье Е.А. // Teoretyczne i praktyczne innowacje naukowe: сборник научных докладов. Часть 6. - Krakow: Sp. z o.o. "Diamond trading tour", 2013. - С. 81-83.

14. **Леонов, Д.В.** Особенности синтеза и свойства полиамида-6, модифицированного на стадии синтеза окисленным графитом / Леонов Д.В., Устинова Т.П., Сладков О.М. // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: доклады Международной конференции "Композит-2013". - Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т, 2013. - С. 124-126.

15. **Леонов, Д.В.** Оценка физико-механических свойств модифицированного полиамида 6 / Леонов Д.В., Колесник Ю.Ю., Устинова Т.П., Левкина Н.Л. // Молодые ученые - науке и производству: материалы Внутривузовской научно-практической конференции с региональным участием, Саратов. 18-20 апреля 2012 г. - Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т, 2012. - С. 55-57.

16. **Леонов, Д.В.** Оценка функциональных и физико-механических свойств полиамида-6, модифицированного углеродсодержащими добавками / Леонов Д.В., Левкина Н.Л., Устинова Т.П. // Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение: материалы II международной научно-практической конференции, Тамбов. 15-17 ноября 2017 г. - Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2017. - С. 276-279.

17. **Леонов, Д.В.** Исследование свойств полиамида-6, модифицированного углеродсодержащими и базальтовыми наполнителями / Леонов Д.В., Розов Р.М., Устинова Т.П. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск. 17-20 мая 2016 г. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. - С. 549-550.

18. **Леонов, Д.В.** Полиамид-6 с антистатическими и повышенными трибологическими характеристиками / Леонов Д.В., Устинова Т.П., Левкина Н.Л. // Девятый Саратовский салон изобретений, инноваций и инвестиций: сб. - Саратов: Саратов. гос. техн. ун - т, 2017. - С. 160.

19. **Leonov, D.V.** Study of the Properties Polyamide-6, Modified Oxidized Graphite with Various Stamps on Stages of the Synthesis / Leonov D.V, Ustinova T.P., Levkina N.L. // Current topics in Organic Chemistry: Book of Abstracts Siberian winter conference, Sheregesh, Russia. March 21-27, 2015 - Novosibirsk, 2015. - P. 159.

20. **Леонов, Д.В.** Исследование физико-механических свойств полиамида-6, модифицированного окисленным графитом и базальтовой ватой на стадии его синтеза / Леонов Д.В., Розов Р.М., Устинова Т.П., Клюев И.А. // Молодой ученый. - 2015. - № 24. - С. 38-40.

21. **Леонов, Д.В.** Полиамид-6, модифицированный окисленным графитом: синтез, структурные особенности и свойства / Леонов Д.В., Устинова Т.П. // Композиционные и наноструктурные материалы: материалы Международной научной конференции и X Всероссийской олимпиады молодых ученых, Санкт-Петербург. 11-14 мая 2014 г. - СПб.: ФГБОУВПО "СПГУТД", 2014. - С. 34.

Автор выражает благодарность Лёвкиной Наталье Леонидовне канд. техн. наук, доценту кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО СГТУ имени Гагарина Ю.А за помощь в проведении исследований и обсуждении научных результатов.