DOI: 10.32864/polymmattech-2025-11-2-31-38

УДК 677.494.6:678.82

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМИДА 6

Т. А. ВИШНЕВСКАЯ[+], Н. Р. ПРОКОПЧУК

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

Цель работы — изучить влияние наноразмерных частиц оксидов таких металлов как алюминий, цинк и титан, а также оксида кремния, на механические свойства полиамида 6 (ПА6): предел текучести (вынужденной высокоэластичности), модуль упругости при растяжении, модуль упругости при изгибе, ударную вязкость по Шарпи и по Изоду. В работе рассмотрен возможный механизм взаимодействия между наночастицами и полимерной матрицей.

Проведено системное исследование влияния наночастиц разной природы на механические свойства ПА6 . Изучен концентрационный интервал вводимых наночастиц 0,005–0,020 мас.%. Показано, что оптимальной концентрацией для всех видов наночастиц, оказывающей максимальный упрочняющий эффект на образцы ПА6, является 0,015 мас.%. В таких сверхмалых количествах наночастицы существенно повышают показатели механических свойств ПА6: предел текучести (вынужденной высокоэластичности) на 27–26%; модуль упругости при растяжении на 26–27%; модуль упругости при изгибе на 26–25%; максимальную прогибающую силу на 29–25%; ударную вязкость (с надрезом при 22 °С) по Шарпи на 40–22%, по Изоду на 30–28%.

Установлен ряд эффективности наночастиц в улучшении комплекса механических свойств ПА6: $TiO_2 \approx ZnO > Al_2O_3 > SiO_2$.

Предполагается, что улучшение механических свойств образованием дополнительных межмолекулярных взаимодействий Ван-дер-Ваальсового типа между наночастицами и макромолекумали ПА6. Предположение подтверждается замедлением релаксационных процессов. Максимальный эффект замедления релаксационных процессов происходит при концентрации наночастиц 0,015 мас.% и убывает в ряду $TiO_2 \approx ZnO > Al_2O_3 > SiO_2$. Закономерно наблюдается корреляция между скоростью замедления процесса релаксации и увеличением показателей механических свойств ПА6. Усиление межмолекулярных взаимодействий наночастицами в предложенном ряду можно объяснить изменением величины некомпенсированного заряда на их поверхности, т. к. размер и площадь их поверхностей были одинаковы.

Ключевые слова: полиамид 6, модифицирование, наночастицы, оксиды металлов, релаксация напряжения, прочностные свойства.

INFLUENCE OF METAL OXIDE NANOPARTICLES ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF POLYAMIDE 6

T. A. VISHNEVSKAYA[+], N. R. PROKOPCHUK

Belarusian State Technological University, Sverdlov St., 13a, 220006, Minsk, Belarus

The aim of the work is to study the effect of nanoscale particles of oxides of metals such as aluminum, zinc and titanium, as well as silicon oxide, on the mechanical properties of polyamide 6 (PA6): yield strength (forced high elasticity), tensile modulus, flexural modulus, Sharpie and Isode toughness. The paper considers a possible mechanism of interaction between nanoparticles and a polymer matrix.

[+]Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: tatyana.vish.2020@mail.ru

A systematic study of the effect of nanoparticles of different nature on the mechanical properties of PA6 has been carried out. The concentration range of injected nanoparticles was 0.005–0.020 wt.%. It was shown that the optimal concentration for all types of nanoparticles, which has the maximum strengthening effect on PA6 samples, is 0.015 wt.%. In such ultra-small quantities, nanoparticles significantly increase the mechanical properties of PA6: yield strength (forced high elasticity) by 27–26%; modulus of elasticity when stretched by 26–27%; flexural modulus by 26–25%; maximum bending force by 29-25%; impact strength (incised at 22 ° C) by Sharpie by 40–22%, by Isode by 30–28%.

A series of efficiency of nanoparticles in improving the complex of mechanical properties of PA6 has been established: $TiO_2 \approx ZnO > Al_2O_3 > SiO_2$.

It is assumed that the improvement of mechanical properties is due to the formation of additional intermolecular interactions of the Van der Waals type between nanoparticles and macromolecules of PA6. The assumption is confirmed by the slowing down of relaxation processes. The maximum effect of slowing down relaxation processes occurs at a nanoparticle concentration of 0.015 wt.% and decreases in the range $TiO_2 \approx ZnO > Al_2O_3 > SiO_2$. A correlation is naturally observed between the rate of deceleration of the relaxation process and an increase in the mechanical properties of PA6. The increase in intermolecular interactions between nanoparticles in the proposed series can be explained by the amount of the uncompensated charge on their surface, since their size and surface area were the same.

Keywords: polyamide 6, modification, nanoparticles, metal oxides, stress relaxation, strength properties.

Введение

В настоящее время широко используется целый ряд термопластичных полимеров: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол и его сополимеры, полиметилметакрилат, поликарбонат, которые применяются в производстве изделий конструкционного и бытового назначения, отличающихся ценным комплексом физико-механических и функциональных характеристик.

Одним из наиболее приоритетных представителей термопластов является полиамид 6 (ПА6). Практическая простота методов и способов получения ПА6, его доступность на сырьевом рынке, а также высокий выход готового продукта ставят ПА6 и изделия, получаемые из него, в ряд самых масштабно производимых полимерных материалов [1].

ПА6 известен своими превосходными механическими свойствами, химической стойкостью и универсальностью в различных областях применения — от текстиля до конструкционных пластмасс. Однако растущий спрос на улучшенные эксплуатационные характеристики материалов в передовых отраслях промышленности привел к поиску новых путей его модифицирования. Один из многообещающих подходов — введение в состав композитов микроколичеств высокодисперсных частиц оксидов металлов [2–6], таких как оксид алюминия (Al_2O_3), оксид цинка (ZnO) и диоксид титана (TiO_2). Эти оксиды металлов, а также оксид кремния (SiO_2), известны своими уникальными наномодифицирующими свойствами ПА6 [7–10], включая термическую стабильность, механическое упрочнение и фотокаталитическую активность, которые могут значительно улучшить комплекс свойств композитов на основе ПА6. Модифицирование ПА6 оксидами металлов позволяет целенаправленно модифицировать его свойства для конкретных изделий, с учетом требований к ним. Модифицирование полимеров высокодисперсными оксидами металлов позволяет добиться повышения прочности на разрыв, термостойкости и антимикробной активности [11]. Например, Al_2O_3 может повысить износостойкость и термическую стабильность, ZnO может придать антибактериальные свойства [12], а TiO_2 может обеспечить самоочищение и защиту от ультрафиолета [13]. Несмотря на эти преимущества, существуют затруднения в создании таких композитов на базе ПА6, поскольку при этом следует тщательно учитывать такие факторы, как распределение высокодисперсных частиц в матрице полимера, степень диспергирования самих частиц, межфазное взаимодействие и условия переработки при изготовлении изделий для достижения оптимальных эксплуатационных характеристик. В работе [14] установлен механизм формирования нанопленок из ультрадисперсного гексагонального нитрида бора на филаментах текстильной нити из ПА6 из коллоидных систем с обработкой ультразвуковым диспергатором.

В данном исследовании проведена модифицирование ПА6 с использованием Al_2O_3, ZnO, TiO_2 и SiO_2. Основное внимание уделяется влиянию этих оксидов на механические свойства полимера. Исследование межмолекулярных взаимодействий между ПА6 и наночастицами оксидов металлов направлено на развитие представлений о разработке современных композитов на базе ПА6 с улучшенным комплексом механических свойств, что позволит создавать на его основе изделия следующего поколения.

Цель работы — изучить влияние наноразмерных частиц оксидов таких металлов как алюминий, цинк и титан, а также оксида кремния, на механические свойства ПА6: предел текучести (вынужденной высокоэластичности), модуль упругости при растяжении, модуль упругости при изгибе, ударную вязкость по Шарпи и по Изоду. В работе рассмотрен возможный механизм взаимодействия между наночастицами и полимерной матрицей.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили, используя промышленно произведенный ПА6 марки 210/310 «Гродноамид ПА6-ТГ» (филиал «Завод Химволокно» ОАО «Гродно Азот», Беларусь). Гранулы ПА6 с размером частиц 3,1 мм (согласно паспортным данным) подвергали криогенному измельчению. В результате измельчения получали частицы ПА6, размер которых варьировался от 0,3 мм до 0,5 мм. Далее измельченный ПА6 высушивали в вакуумной сушилке при температуре 90 °С в течение 2 ч.

В качестве модифицирующих добавок использовали нанопорошки различных оксидов («HEBEI Suoyi Material Technology», КНР), характеристика которых, согласно паспортным данным, представлена в табл. 1. Хранение нанопорошков осуществляли в герметичной многослойной упаковке.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что все исследованные наночастицы оксидов металлов имеют практически равные размеры и площади удельной поверхности, что важно для оценки роли электрического заряда на поверхности наночастиц в формировании надмолекулярной структуры и свойств нанокомпозитов. SiO_2 имеет большую удельную поверхность в сравнении с исследуемыми оксидами металлов, однако, он строится на основе атома кремния и имеет другую природу образования поверхностного электрического заряда.

Измельченный ПА6 опудривали нанопорошками, после чего смесь перемешивали механически, при этом частицы нанооксидов оседали на поверхности измельченного полимера. Наночастицы могли удерживаться на поверхности полиамида как за счет сил электростатического притяжения, так и за счет взаимодействия наночастиц с макрорадикалами ПА6, которые образовались в процессе криогенного измельчения ПА6. Опудренный наночастицами и перемешанный ПА6 порционно загружали в загрузочный бункер экструзионной линии. Дальнейшее смешение осуществлялось в расплаве на двухшнековом экструдере. Для этого использовали двухшнековый экструдер «Rondol Twin screw extruder 10 mm» (фирма, страна), диаметр шнеков 10 мм. Это экструдер с однонаправленно вращающимися шнеками, входящими в зацепление, соотношение $L/D = 25$. Шнеки имеют смесительные и транспортирующие элементы, обеспечивающие подачу материала и его транспортировку от зоны загрузки к фильере.

Экструзию проводили при следующих условиях:

– крутящий момент на шнеках не превышал 10 Н·м (максимальный крутящий момент);

– давление в фильере поддерживали на уровне 6 бар, с крутящим моментом около 40%, что исключало пульсацию расплава, связанную с неравномерностью подачи. Таким образом поддерживалось минимальное отклонение от номинального диаметра;

– опытным путем была выбрана скорость экструзии, равная 55 мин$^{-1}$. При этой скорости обеспечивались необходимые крутящий момент и давление в фильере.

Полученный материал измельчали в лабораторной дробилке для получения гранул.

Полученные гранулы ПА6 с различным процентным содержанием нанооксидов перерабатывали методом литья под давлением в образцы двух основных типов: лопатки для испытаний на растяжение и бруски для испытаний на ударную вязкость по Шарпи, по Изоду и на статический изгиб. Изготовление опытных образцов выполняли на термопластавтомате «Dr.мBoy 22A» («Dr.Boy GmbH & Co. KG», Германия).

Основные параметры технологического процесса:

– температура в зависимости от зоны машины составляла от 225 °С до 240 °С;

– скорость впрыска увеличивалась от 80 мм/с до 100 мм/с для обеспечения более глянцевой поверхности образцов;

– температура формы регулировалась термостатом и составляла 60 °С, что необходимо для релаксации внутренних напряжений;

– время впрыска составляло 3 с;

– время выдержки под давлением 3 с;

– время охлаждения 50 с.

В промышленных масштабах обычно не используют такое длительное время, однако, в лабораторных условиях, мы использовали именно такое для лучшей релаксации внутренних напряжений.

Таким образом, благодаря обработке ПА6 с наночастицами на экструзионной линии и на термопласт-автомате, относительно равномерно распределили наночастицы в матрице ПА6.

Далее полученные образцы кондиционировали 24 ч при комнатной температуре в помещении, где в дальнейшем проводили испытания на растяжение, ударную вязкость по Шарпи и Изоду, и на статический изгиб.

Испытания проводили в соответствии с международными стандартами. Определяли прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, модуль упругости при растяжении

Таблица 1 — **Характеристики наночастиц**
Table 1 — **Characteristics of nanoparticles**

Наименование	Размер частиц, нм	Удельная площадь поверхности, м^2/г	pH	Чистота
Al_2O_3	30	30–60	7–8	99,99
TiO_2	20–30	20–50	6–8	99,9
ZnO	30	20–50	–	99,8
SiO_2	30	100–200	7–8	99,8

по ISO 527 (ГОСТ 11262); изгибающее напряжение, деформацию при максимальной изгибающей нагрузке и модуль упругости при изгибе — по ISO 178 (ГОСТ 4648) с помощью универсальной испытательной машины «Т2020 DC» («Alpha Technologies», США). Ударную вязкость по Шарпи с надрезом определяли по ISO 179/1eA (ГОСТ4647); ударную вязкость по Изоду с надрезом по ISO 180/1A с помощью маятникового копра «CEAST 9050» («Illinois Tool Works, США»). Твердости по Шору D — по ISO 868 (ГОСТ 24621) с помощью прибора-автомата «DIGI-TEST» («Bareiss», Германия). Исследования релаксации напряжения проводили с использованием универсальной испытательной машины «Т2020 DC» («Alpha Technologies», США). Предварительно образец нагружали со скоростью 50 мм/мин до достижения деформации равной 3%, после чего машина, через каждые 0,5 с фиксировала усилие, необходимое для удержания образца при заданном удлинении.

Результаты и их обсуждение

Полученные экспериментальные данные по определению упруго-прочностных свойств, исследуемых композитов на основе ПА6, представлены в табл. 2 и на рис. 1, 2.

Анализ данных табл. 2 показывает, что введение наночастиц оксидов способствует повышению упруго-прочностных свойств. Наибольшее упрочнение ПА6 наблюдается при введении наночастиц в количестве около 0,015 мас.%, при этом данная тенденция прослеживается для всех частиц: TiO_2, ZnO, Al_2O_3, SiO_2. Наибольшую эффективность проявляют наночастицы TiO_2, так при их введении в дозировке 0,015 мас.% предел текучести ($\sigma_т$) повышается на 26%, модуль упругости при растяжении ($E_р$) на 26%, максимальная изгибающая нагрузка ($F_и$) на 29%, модуль упругости при изгибе ($E_и$) на 25%, деформация при пределе текучести ($\varepsilon_т$) на 23%, деформация при максимальной изгибающей нагрузке ($\varepsilon_и$) на 4%. Достаточно высокую эффективность показывают и наночастицы на основе ZnO, при введении которых в той же дозировке наблюдается повышение $\sigma_т$ на 27%, $E_р$ на 26%, $E_и$ на 25%, $\varepsilon_т$ на 25%, $\varepsilon_и$ на 26%. Видно, что по своей эффективности повышения механических характеристик наномодифицированного ПА6 наночастицы TiO_2, ZnO практически равны. Эффективность наночастиц Al_2O_3 и SiO_2 ниже, чем TiO_2 и ZnO. Например, наночастицы Al_2O_3 (концентрация 0,015 мас.%) повышают показатели ПА6: $\sigma_т$ на 22%, $E_и$ на 21%, а наночастицы SiO_2 $\sigma_т$ на 18%, $E_и$ на 19%. Таким образом, по эффективности повышения механических свойств ПА6 наночастицы можно расположить в ряд $TiO_2 \approx ZnO > Al_2O_3 > SiO_2$.

Значение ударной вязкости по Шарпи (с надрезом) и по Изоду (с надрезом) представлены на рис. 1, 2 соответственно. Из рис. 1 видно, что максимальные показатели ударной вязкости наномодифицированного ПА6 для всех наночастиц наблюдаются при их концентрации в полиамидной матрице 0,015 мас.%. Значения ударной вязкости по Шарпи

Таблица 2 — Упруго-прочностные и деформационные свойства на растяжение и изгиб ПА6, модифицированного наночастицами оксидов разной природы

Table 2 — Elastic strength and deformation properties for tension and bending of PA-6 modified with nanoparticles of oxides of different nature

Обозначение композита: оксид/дозировка, мас.%	$\sigma_т$, МПа	$\varepsilon_т$, %	$E_р$, МПа	$F_и$, Н	$\varepsilon_и$, %	$E_и$, МПа	Твердость Шор Д, усл. ед.
ПА6	49,4	6,0	3200	154	9,3	3070	77,40
TiO_2/0,005	53,2	6,4	3450	166	9,4	3350	78,97
TiO_2/0,010	57,8	6,8	3720	180	9,6	3590	79,01
TiO_2/0,015	62,3	7,4	4035	198	9,7	3830	78,52
TiO_2/0,020	60,7	7,3	3940	189	9,6	3800	79,78
ZnO/0,005	53,5	6,5	3490	170	9,4	3360	78,82
ZnO/0,010	56,2	6,9	3620	178	9,5	3640	79,67
ZnO/0,015	62,8	7,5	3970	192	9,7	3870	79,18
ZnO/0,020	59,7	7,4	3810	183	9,6	3700	80,28
Al_2O_3/0,005	53,9	6,5	3590	170	9,4	3370	80,17
Al_2O_3/0,010	55,7	6,8	3610	175	9,4	3490	80,75
Al_2O_3/0,015	60,4	7,2	3870	186	9,5	3710	81,14
Al_2O_3/0,020	59,6	7,1	3790	182	9,5	3660	78,96
SiO_2/0,005	52,9	6,3	3330	162	9,3	3230	77,69
SiO_2/0,010	53,8	6,7	3520	175	9,4	3500	77,58
SiO_2/0,015	58,1	6,8	3870	183	9,5	3700	77,90
SiO_2/0,020	56,7	6,8	3750	179	9,5	3680	78,94

располагаются в следующем ряду: TiO_2 — 9,5 кДж/м^2 (рост на 40%), ZnO — 8,3 кДж/м^2 (рост на 22%), Al_2O_3 — 7,8 кДж/м^2 (рост на 15%), SiO_2 — 7,8 кДж/м^2 (рост на 15%). Значение ударной вязкости по Изоду располагается в том же ряду: TiO_2 — 7,9 кДж/м^2 (рост на 30%), ZnO — 7,8 кДж/м^2 (рост на 28%), Al_2O_3 — 7,5 кДж/м^2 (рост на 23%), SiO_2 — 6,5 кДж/м^2 (рост на 7%). Согласно данным производителя ПА6 имеет следующие значения ударной вязкости: по Шарпи с надрезом — 7,0 кДж/м^2, по Изоду с надрезом — 6,0 кДж/м^2.

Выявленное существенное повышение механических показателей ПА6 при его наномодифицировании можно объяснить следующим образом. В ПА6 существуют межмолекулярные водородные связи типа O–H между –C=O и –NH– группами макромолекул полимера, обусловливающих относительно высокую его устойчивость в температурно-силовых полях (рис. 3). Введенные в матрицу ПА6 наночастицы, имеющие на своей поверхности электрический заряд (некомпенсированная энергия), взаимодействуют с полярными группами макромолекул ПА6, усиливая межмолекулярные взаимодействия.

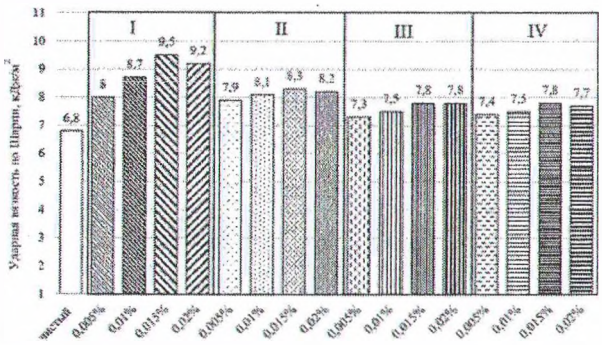

Рисунок 1 — Зависимость ударной вязкости по Шарпи (с надрезом) от типа (I – TiO_2, II – ZnO, III – Al_2O_3, IV – SiO_2) и содержания нанодобавки

Fig. 1 — Dependence of the Sharpie impact strength (with incision) on the type (I – TiO_2, II – ZnO, III – Al_2O_3, IV – SiO_2) and the content of the nano-additive

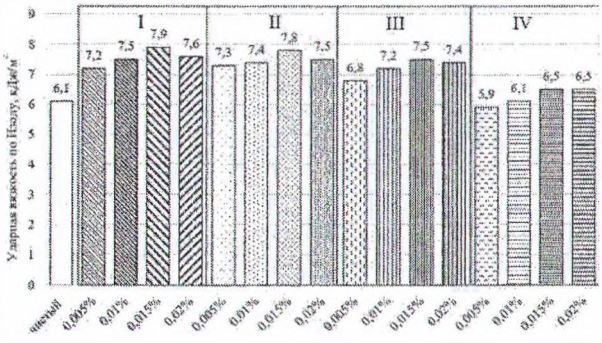

Рисунок 2 — Зависимость ударной вязкости по Изоду (с надрезом) от типа (I – TiO_2, II – ZnO, III – Al_2O_3, IV – SiO_2) и содержания нанодобавки.

Fig. 2 — Dependence of the Izod impact strength (with incision) on the type (I – TiO_2, II – ZnO, III – Al_2O_3, IV – SiO_2) and the content of the nano-additive

Известно, что молекулярная масса промышленного ПА6 колеблется от 10000 г/моль до 30000 г/моль [15]. В таких условиях концевых –OH групп вполне достаточно для существенного усиления межмолекулярных взаимодействий в модифицированном наночастицами ПА6, что проявляется в повышении показателей механических свойств. При испытаниях на растяжение для перевода полимера в состояние вынужденной высокоэластичности $\sigma_в$ ($\sigma_т = \sigma_в$) требуется преодолеть дополнительные межмолекулярные взаимодействия, образованные наночастицами, что проявляется в росте $\sigma_т$. При испытаниях на изгиб для достижения одной и той же величины прогиба бруска, требуется большее значение изгибающей нагрузки. При быстром подводе механической энергии к бруску полимера, дополнительные межмолекулярные взаимодействия, образованные наночастицами и –OH группами макромолекул ПА6, поглощают часть механической энергии, поступающей на наномодифицированный полимер, и его ударная вязкость возрастает.

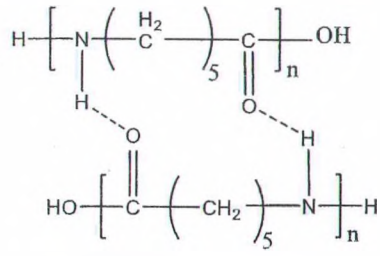

Рисунок 3 — Механизм межмолекулярного взаимодействия в структуре ПА6 посредством водородных связей

Fig. 3 — The mechanism of intermolecular interaction in the PA6 structure by means of hydrogen bonds

Взаимодействия Ван-дер-Ваальса также заметно повышают твердость по Шору Д при наномодифицировании ПА6 (табл. 2) вероятно через частичное уплотнение образцов с 77,4 отн.ед. (ПА6) для чистого полимера до 79,78 отн.ед. (TiO_2/0,02); 80,28 отн.ед. (ZnO/0,02); 81,14 отн.ед. (Al_2O_3/0,015); 78,94 отн.ед. (SiO_2/0,02).

Для экспериментального подтверждения усиления межмолекулярных взаимодействий в ПА6 под действием наночастиц различной природы провели эксперименты по релаксации напряжений. Результаты испытаний представлены на рис. 4.

Если в момент времени $t = 0$ мгновенно задана деформация ε_0, то вследствие релаксационного явления, напряжение σ_0, необходимое для поддержания постоянного значения деформации ε_0, со временем постепенно уменьшается. Эта форма механического релаксационного явления называется релаксацией напряжения. Происходящие при релаксации переходы макромолекул из скрученных конформаций в более выпрямленные приводят к релаксации напряжений [16].

Статический метод исследования релаксации напряжения реализуется при помощи прецизионного динамометра в изотермических условиях. Нагружение осуществлялось со скоростью 50 мм/мин до достижения значения деформации равной 3%, после чего машина, через каждые 0,5 с фиксировала значения напряжения на тензодатчике.

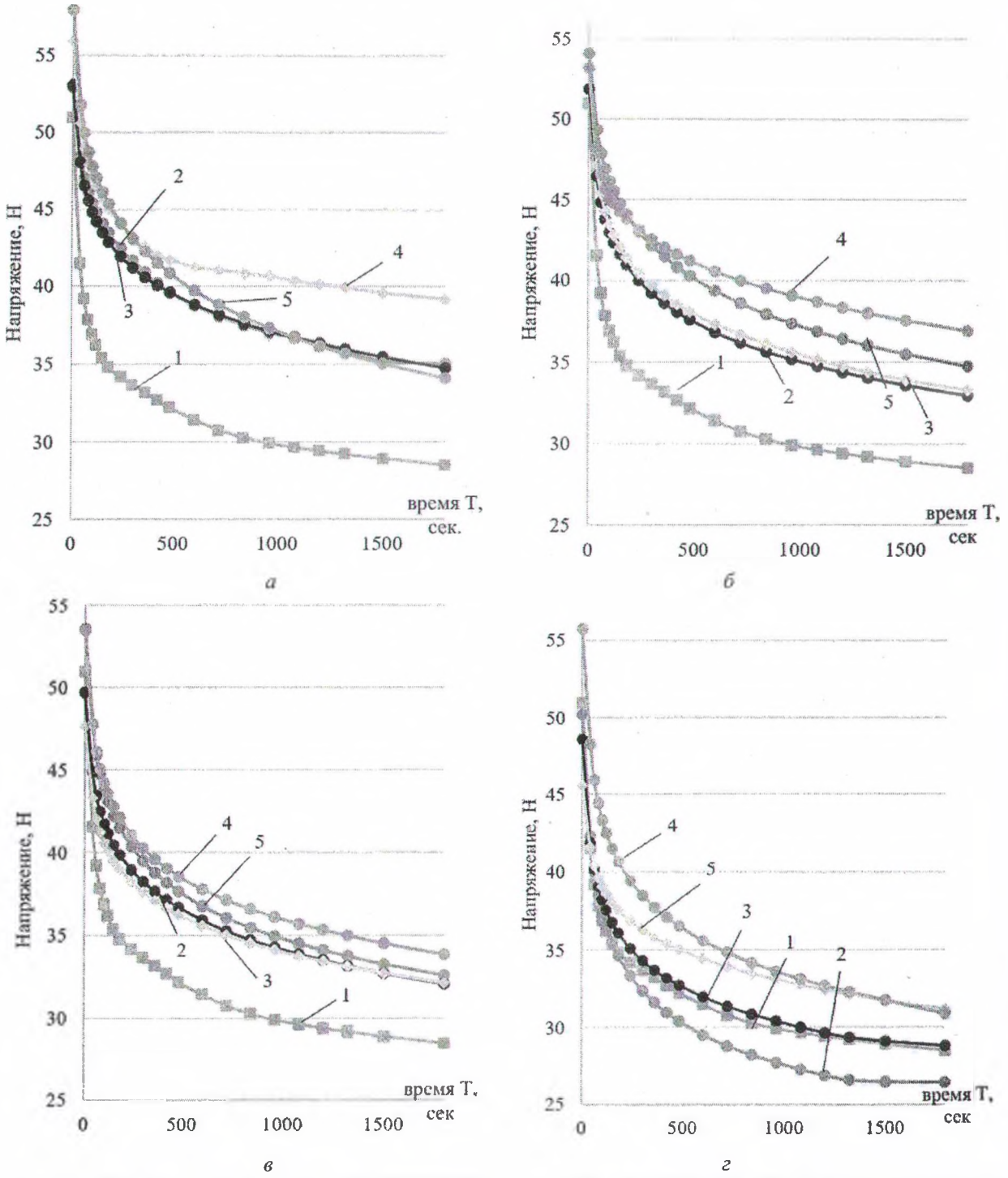

Рисунок 4 — Кривые релаксации напряжения ПА6 наномодифицированного TiO_2 (*а*), ZnO (*б*), Al_2O_3 (*в*), SiO_2 (*г*): 1 – без добавок, 2 – 0,005 мас.%, 3 – 0,01 мас.%, 4 – 0,015 мас.%, 5 – 0,02% мас.

Fig. 4 — Stress relaxation curves of PA-6 nanomodified with Al_2O_3 (*а*), SiO_2 (*б*), ZnO (*в*), TiO_2 (*г*): 1 – without additives, 2 – 0.005 wt.%, 3 – 0.01 wt.%, 4 – 0.015 wt.%, 5 – 0.02 wt.%

В результате исследования подтвердилось предположение о возможном образовании дополнительных межмолекулярных взаимодействий с участием наночастиц и полярных групп макромолекул ПА6. Эти взаимодействия, затрудняют перемещение звеньев макромолекул в объёме полимера и в результате процесс релаксации напряжения замедляется во времени. Это и наблюдается на кривых релаксации напряжения в виде увеличения напряжения в фиксированных временных промежутках. Процесс перехода из скрученных в более выпрямленные конформации макромолекул замедляется, ослабляя напряжение образца, приводящее к снижению исходного напряжения σ_0.

Влияние наночастиц на замедление релаксации напряжения уменьшается в ряду $TiO_2 > ZnO > Al_2O_3 > SiO_2$. Максимальное замедление процесса релаксации для каждого вида наночастиц наблюдается при их концентрации в ПА6 равном 0,015 мас.%.

Выводы

Проведены системные исследования по влиянию наночастиц различной природы (TiO_2, ZnO, Al_2O_3, SiO_2) на комплекс механических свойств ПА6. В результате исследований установлена оптимальная концентрация для всех видов наночастиц — 0,015 мас.%. При таком содержании улучшаются механические свойства, например, частицы TiO_2 и ZnO повышают показатели: предел текучести на 26–27%; модуль упругости при растяжении на 24–26%; модуль упругости при изгибе на 25–26%; максимальную прогибающую силу на 25–29%; ударную вязкость по Шарпи на 22–40%; ударную вязкость по Изоду на 28-30%. Значительное повышение характеристик ПА6 за счет введения сверхмалых количеств наночастиц TiO_2 и ZnO можно объяснить образованием межмолекулярных взаимодействий Ван-дер-Вальсового типа с участием наночастиц. Наночастицы, имея на своей поверхности нескомпенсированный электрический заряд, взаимодействуют с полярными группами макромолекул ПА6, повышая потенциальный барьер разрыва химических связей внутри макромолекул. В результате улучшаются все показатели механических свойств ПА6. Существование этих межмолекулярных взаимодействий в наномодифицированных образцах ПА6 подтверждается замедлением релаксации напряжения. Установлен ряд эффективности наночастиц в повышении показателей механических свойств ПА6 $TiO_2 > ZnO > Al_2O_3 > SiO_2$.

Обозначения

ПА6 — полиамид 6; $E_и$ — модуль упругости при изгибе; $E_р$, МПа — модуль упругости при растяжении; $F_и$, Н — максимальная изгибающая нагрузка; $\varepsilon_и$, % — деформация максимальной изгибающей нагрузки; $\varepsilon_т$, % — деформация при пределе текучести; $\sigma_т$, МПа — предел текучести.

Литература

1. Nichugovskiy A., Tron G. C., Maslov M. Recent Advances in the Synthesis of Polyamine Derivatives and Their Applications // Molecules, 2021, vol. 26, no. 21. doi: 10.3390/molecules26216579
2. Zadehnazari A. Metal oxide/polymer nanocomposites: A review on recent advances in fabrication and applications // Polymer-Plastics Technology and Materials, 2022, vol. 62, is. 5, pp. 655–700. doi: 10.1080/25740881.2022.2129387
3. Kango S., Kalia S., Celli A., Njuguna J., Habibi Y., Kumar R. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review // Progress in Polymer Science, 2013, vol. 38, no. 8, pp. 1232–1261. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003
4. Do Van Cong, Nguyen Vu Giang, Tran Huu Trung, Pham Quoc Tuan, Pham Quoc Tuan, Nguyen Thi Thai, Do Quang Tham, Mai Van Tien, Dang Viet Quang. Novel biocomposite from polyamide 11 and jute fibres: the significance of fibre modification with SiO_2 nanoparticles // Polymer International, 2021, vol. 71, is. 3. doi: 10.1002/pi.6316
5. Chelil O., Lakhdari D., Houas N., Remichi A., Sellai L. Creation and advancement of composites based on Polyamide 12 (PA12) reinforced with zinc oxide (ZnO) nanoparticles. Posted 09 Dec. 2024. (Preprint ; license CC BY 4.0). doi: 10.21203/rs.3.rs-5594819/v1
6. Luiz G. M., Oliveira G. H. M., Canto L. B. Development of polyamide 6 – graphene oxide nanocomposite and direct-joining with aluminum alloy for lightweight engineering applications // Polymer Engineering and Science, 2023, vol. 64, is. 2, pp. 663–674. doi: 10.1002/pen.26575
7. Zhou S., Wu L., Sun J., Shen W. The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica // Progress in Organic Coatings, 2002, vol. 45, no. 1, pp. 33–42. doi: 10.1016/S0300-9440(02)00084-5
8. Wu C. L., Zhang M. Q., Rong M. Z., Friedrich K. Silica nanoparticles filled polypropylene: Effects of particle surface treatment, matrix ductility and particle species on mechanical performance of the composites // Composites Science and Technology, 2005, vol. 65, is. 3-4, pp. 635–645. doi: 10.1016/j.compscitech.2004.09.004
9. Mallakpour S., Naghdi M. Polymer/SiO_2 nanocomposites: Production and applications // Progress in Materials Science, 2018, vol. 97, pp. 409–447. doi: 10.1016/j.pmatsci.2018.04.002
10. Asif M., Fakhar-e-Alam M., Tahir M., Jamil F., Sardar H., Rehman J., Dahlous K. Synthesis, Characterization, and Evaluation of the Antimicrobial and Anticancer Activities of Zinc Oxide and Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanocomposites // Pharmaceuticals, 2024, vol. 17, is. 9. doi: 10.3390/ph17091216
11. Kirschner M., Rippel T., Ternus R., Duarte G., Riella H., Dal Magro J., Mello J. M., Silva L., Fiori M. Antibacterial polyamide obtained by the incorporation of glass microparticles doped with ionic zinc and by zinc oxide nanoparticle: Evaluation with Salmonella typhimurium and Staphylococcus aureus // Journal of Applied Polymer Science, 2017, vol. 134. doi:10.1002/app.45005
12. Gayed H., El Fadl F., Maziad N., El-Aassar A. H., Abdel-Mottaleb M. S. A. . Surface modification of composite polyamide reverse osmosis membrane by irradiated chitosan and TiO_2 nanoparticles // Desalination and water treatment, 2019, vol. 160, pp. 32–40. doi: 10.5004/dwt.2019.24231
13. Кузьменко А. П., Кочура А. В., Родионов В. В., Заводинский В. Г., Игнатенко Н. М., Зо Хтет Аунг, Колпаков А. И., Орлов Е. Ю., Озерова Т. Л., Мьо Мин Тан, Горкуша О. А. Особенности структурирования ультрадисперсных частиц hBN на поверхностях полиамидных филаментов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 161–181. doi: 10.21869/2223-1528-2023-13-3-161-181
14. Базаров Ю. М., Казаков Д. А., Усачёва Т. С. Микронеоднородность полиамида ПА6 как результат особенностей технологии синтеза // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, вып. 8. С. 101–104.
15. Энциклопедия полимеров : в 3 т. Т. 2. / редкол.: В. А. Кабанов (глав. ред.)[и др.]. Москва : Советская энциклопедия, 1974. Кол. 737–738.
16. Энциклопедия полимеров : в 3 т. Т. 3 / редкол.: В. А. Кабанов (глав. ред.) [и др.]. Москва : Советская энциклопедия, 1977. Кол. 329–330.

References

1. Nichugovskiy A., Tron G. C., Maslov M. Recent Advances in the Synthesis of Polyamine Derivatives and Their Applications. *Molecules*, 2021, vol. 26, no. 21. doi: 10.3390/molecules26216579
2. Zadehnazari A. Metal oxide/polymer nanocomposites: A review on recent advances in fabrication and applications. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2022, vol. 62, is. 5, pp. 655–700. doi: 10.1080/25740881.2022.2129387
3. Kango S., Kalia S., Celli A., Njuguna J., Habibi Y., Kumar R. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review. *Progress in Polymer Science*, 2013, vol. 38, no. 8, pp. 1232–1261. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003
4. Do Van Cong, Nguyen Vu Giang, Tran Huu Trung, Pham Quoc Tuan, Pham Quoc Tuan, Nguyen Thi Thai, Do Quang Tham, Mai Van Tien, Dang Viet Quang. Novel biocomposite from polyamide 11 and jute fibres: the significance of fibre modification with SiO_2 nanoparticles. *Polymer International*, 2021, vol. 71, is. 3. doi: 10.1002/pi.6316
5. Chelil O., Lakhdari D., Houas N., Remichi A., Sellai L. Creation and

advancement of composites based on Polyamide 12 (PA12) reinforced with zinc oxide (ZnO) nanoparticles. Posted 09 Dec. 2024. (Preprint ; license CC BY 4.0). doi: 10.21203/rs.3.rs-5594819/v1
6. Luiz G. M., Oliveira G. H. M., Canto L. B. Development of polyamide 6 – graphene oxide nanocomposite and direct-joining with aluminum alloy for lightweight engineering applications. *Polymer Engineering and Science*, 2023, vol. 64, is. 2, pp. 663–674. doi: 10.1002/pen.26575
7. Zhou S., Wu L., Sun J., Shen W. The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica. *Progress in Organic Coatings*, 2002, vol. 45, no. 1, pp. 33–42. doi: 10.1016/S0300-9440(02)00084-5
8. Wu C. L., Zhang M. Q., Rong M. Z., Friedrich K. Silica nanoparticles filled polypropylene: Effects of particle surface treatment, matrix ductility and particle species on mechanical performance of the composites. *Composites Science and Technology*, 2005, vol. 65, is. 3-4, pp. 635–645. doi: 10.1016/j.compscitech.2004.09.004
9. Mallakpour S., Naghdi M. Polymer/SiO_2 nanocomposites: Production and applications. *Progress in Materials Science*, 2018, vol. 97, pp. 409–447. doi: 10.1016/j.pmatsci.2018.04.002
10. Asif M., Fakhar-e-Alam M., Tahir M., Jamil F., Sardar H., Rehman J., Dahlous K. Synthesis, Characterization, and Evaluation of the Antimicrobial and Anticancer Activities of Zinc Oxide and Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanocomposites. *Pharmaceuticals*, 2024, vol. 17, is. 9. doi: 10.3390/ph17091216
11. Kirschner M., Rippel T., Ternus R., Duarte G., Riella H., Dal Magro J., Mello J. M., Silva L., Fiori M. Antibacterial polyamide obtained by the incorporation of glass microparticles doped with ionic zinc and by zinc oxide nanoparticle: Evaluation with Salmonella typhimurium and Staphylococcus aureus. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, vol. 134. doi: 10.1002/app.45005
12. Gayed H., El Fadl F., Maziad N., El-Aassar A. H., Abdel-Mottaleb M. S. A. . Surface modification of composite polyamide reverse osmosis membrane by irradiated chitosan and TiO2 nanoparticles. *Desalination and water treatment*, 2019, vol. 160, pp. 32–40. doi: 10.5004/dwt.2019.24231
13. Kuz'menko A. P., Kochura A. V., Rodionov V. V., Zavodinskiy V. G., Ignatenko N. M., Zo Khtet Aung, Kolpakov A. I., Orlov E. Yu., Ozerova T. L., M'o Min Tan, Gorkusha O. A. Osobennosti strukturirovaniya ul'tradispersnykh chastits hBN na poverkhnostyakh poliamidnykh filamentov [Features of the structuring of ultrafine hBN particles on the surfaces of polyamide filaments]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* [Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies], 2023, vol. 13, no. 3, pp. 161–181. doi: 10.21869/2223-1528-2023-13-3-161-181
14. Bazarov Yu. M., Kazakov D. A., Usacheva T. S. Mikroneodnorodnost' poliamida PA-6 kak rezul'tat osobennostey tekhnologii sinteza [The microuniformity of polyamide PA-6 as a result of the synthesis technology features]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Proceedings of Universities. Series: Chemistry and Chemical Technology], 2013, vol. 56, is. 8, pp. 101–104.
15. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of Polymers]. Eds. V. A. Kabanov [et al.]. Moscow : Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1974. Vol. 2, col. 737–738.
16. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of Polymers]. Eds. V. A. Kabanov [et al.]. Moscow : Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1977. Vol. 3, col. 329–330.

Поступила в редакцию 08.05.2025

© Т. А. Вишневская, Н. Р. Прокопчук, 2025