

**ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ
НА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПА-6**

В настоящее время, несмотря на развитие науки, технологий и повышения необходимого уровня характеристик к полимерным материалам, полиамид-6 (ПА-6) остается одним из ведущих конструкционных термопластов благодаря удачному сочетанию прочностных характеристик, износостойкости и технологичности. Однако, традиционное наполнение дисперсными частицами в значительных концентрациях (5–20 мас.%) часто приводит к компромиссу между прочностью и пластичностью [1]. Перспективной альтернативой является наномодифицирование, которое предполагает введение сверхмалых количеств наночастиц (менее 0.1 мас. %) не для создания классического композита, а для целенаправленного изменения молекулярной и надмолекулярной структуры полимерной матрицы за счет интенсивного межфазного взаимодействия. Ключевую роль здесь играют наноксиды металлов и неметаллов, такие как диоксид титана (TiO_2), оксид цинка (ZnO), оксид алюминия (Al_2O_3) и диоксид кремния (SiO_2), обладающие высокой удельной поверхностью, значительным поверхностным зарядом и адсорбционной способностью.

Целью нашей работы являлось экспериментально доказать усиление межмолекулярных взаимодействий, существующих в наномодифицированном полимере, взаимодействием полярных групп макромолекул с электрически заряженными поверхностями наночастиц; показать, что решающая роль в усилении межмолекулярных взаимодействий в ПА-6 принадлежит величине электрического заряда на разных поверхностях наночастиц [2].

В результате проведенных исследований было установлено существенное повышение энергии активации термоокислительной деструкции (E_d), зависимость значения которой от типа вводимой нанодобавки представлена на рисунке 1. Для немодифицированного ПА-6 этот параметр составлял 172 кДж/моль, в то время как для образцов с наночастицами TiO_2 он увеличился до 188 кДж/моль, в случае введения других частиц также наблюдалось увеличение параметра E_d . Рост E_d связан с ограничением молекулярной подвижности за счет дополнительных связей с наночастицами, кроме того, это снижает реакционную способность макромолекул в процессах окисления и затрудняет доступ и миграцию окислителя в объеме полимера. Это эквивалентно увеличению истинной

энергии активации, так как структурная релаксация и перегибридизация атомов углерода при отрыве водорода происходят не синхронно, а с запаздыванием.

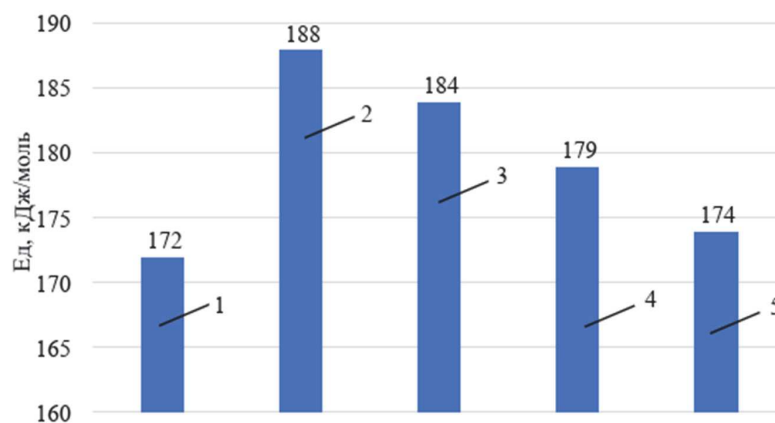


Рисунок 1 – Зависимость значения параметра E_d ПА-6 от типа вводимой нанодобавки (при содержании 0,015% масс.):
1 – без добавок, 2 – TiO_2 , 3 – ZnO , 4 – Al_2O_3 , 5 – SiO_2

Из вышеизложенного следует: поскольку молекулярная подвижность, при неизменной термодинамической гибкости макромолекул ПА-6 определяется уровнем межмолекулярных взаимодействий, рост значений параметра E_d при наномодифицировании ПА-6, обусловлен дополнительными межмолекулярными взаимодействиями, образованными наночастицами оксида титана, цинка, алюминия и кремния с макромолекулами полимера.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеноструктурного анализа (РФА) был зафиксирован рост степени кристалличности ПА-6 при наномодифицировании. Наночастицы, сохраняя частично взаимодействие с полярными группами полимера в расплаве, снижают подвижность звеньев макромолекул при температурах, близких к температуре кристаллизации. Это увеличивает вероятность образования зародышей кристаллов, но снижает скорость их роста, что в итоге приводит к структуре с большим количеством кристаллов меньшего размера, что способствует росту прочности. Наибольший прирост кристалличности наблюдался для TiO_2 .

Усиление межмолекулярного взаимодействия подтвердилось и повышением вязкости расплава полимера. Показатель текучести расплава (ПТР) снизился с 26,3 г/10 мин у исходного ПА-6 до 19,7 г/10 мин для образца, модифицированного 0,015 % масс. TiO_2 , все результаты представлены на рис. 2. Созданные наночастицами дополнительные связи

замедляют перемещение макромолекул друг относительно друга под действием напряжения сдвига.

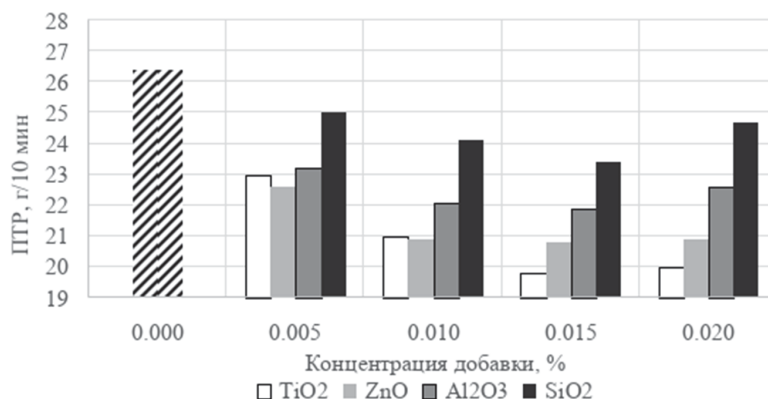


Рисунок 2 – Показатель текучести расплава исследуемых композиций в зависимости от содержания и природы добавки

Максимальное увеличение $T_{ст}$ достигает 12°C . Этот факт подтверждает усиление межмолекулярных взаимодействий наночастицами: звенья макромолекул сильнее связаны с взаимодействиями со звеньями соседних цепей и для предания им исходной (до наномодифицирования) подвижности (переход из стеклообразного в высокоэластичное состояние) требуется большая тепловая энергия и $T_{ст}$ повышается. Следует отметить, что рост температуры стеклования так же усиливается при наномодифицировании ПА-6 наночастицами ZnO (1,0 масс. %) на 7° [3] и при введении в полифениленсульфид наногрфена, допированного декорированного оксидом цинка (0,3 масс. %) на 16° .

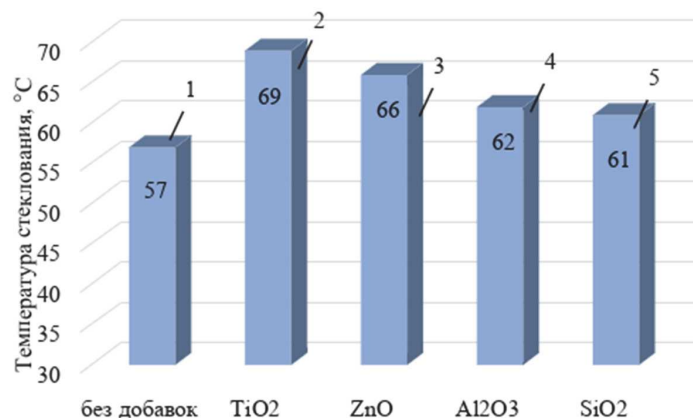


Рисунок 3 – Значения температуры стеклования исследуемых образцов ПА-6, при содержании нанодобавок 0,015% масс.:
1 – без добавок, 2 – TiO₂, 3 – ZnO, 4 – Al₂O₃, 5 – SiO₂

Таким образом, экспериментально доказано, что введение сверхмалых количеств наночастиц оксидов металлов приводит к значительному усилению межмолекулярных взаимодействий в ПА-6. Кроме того, выявлено, что эффективность наночастиц убывает в ряду $\text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$, что коррелирует с убыванием величины поверхностного электрического заряда на их развитой поверхности. Взаимодействие заряженных наночастиц с полярными группами макромолекул ПА-6 повышает потенциальный барьер для отрыва звеньев и затрудняет их перемещение, что в конечном итоге повышает устойчивость наномодифицированного полимера к действию напряжений в том числе в поле повышенных температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рева О.В., Криваль Д.В., Богданова В.В. Изучение механизма ингибирования горения полиолефинов неорганическими азот-фосфорсодержащими композициями // Актуальные проблемы безопасности в техносфере 2025. № 3 (19) С. 6-12 URL:<https://doi.org/10.34987/2712-9233.2025.83.24.001>.
2. Вишневская Т.А., Прокопчук Н.Р. Влияние наночастиц оксидов металлов на механические свойства полиамида 6 // Полимерные материалы и технологии. – 2025. – Т. 11, № 2. – С. 31–38.
3. Лудаш Дуймич А., Радичич Р., Эрцегович Ражич С., Чингесар И.К., Глогар М., Юров А. и Крстулович Н. (2024). Характеристика вторичного полимера РА 6, полученного методом центрифугирования из расплава, путем добавления наночастиц ZnO в процессе экструзии. Полимеры, 16 (13), 1883. <https://doi.org/10.3390/polym16131883>.