

## Влияние внутри- и межфазовых взаимодействий на прочность композитов на основе полиамида-6

### The effect of intra- and interphase interactions on strength of polyamide-6-based composites

Д.Ж.С. ТОЧИЕВ<sup>1</sup>, И.В. ДОЛБИН<sup>2</sup>, Х.Х. САПАЕВ<sup>3</sup>

D.S. TOCHIEV<sup>1</sup>, I.V. DOLBIN<sup>2</sup>, KH.KH. SAPAEV<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Ингушский государственный университет», Магас, РИ, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», Нальчик, КБР, Россия

<sup>3</sup> ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова», Грозный, ЧР, Россия

<sup>1</sup> Ingush State University, Magas, RI, Russia

<sup>2</sup> Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik, KBR, Russia

<sup>3</sup> Chechen State University, Grozny, ChR, Russia

i\_dolbin@mail.ru

Исследовано влияние взаимодействий наполнитель-наполнитель и наполнитель-полимерная матрица на прочность композитов на основе полиамида-6. Показано, что усиление взаимодействий обоих указанных типов приводит к повышению прочности исследуемых композитов. Наполнители со слоевой структурой более предпочтительны по сравнению с дисперсными.

*Ключевые слова:* композит, полиамид-6, наполнитель, структура, взаимодействия, прочность

The effect of filler-filler and filler-polymer matrix interactions on the strength of polyamide-6-based composites has been studied. It is shown that the strengthening of interactions of both mentioned types leads to an increase in the strength of the investigated composites. Fillers with a layered structure are preferred over dispersed ones.

*Keywords:* composite, polyamide-6, filler, structure, interactions, strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-9-11

#### Введение

Прочность полимерных материалов вообще и композитов на их основе в частности, характеризуемая напряжением разрушения последних  $\sigma_p^k$ , с практической точки зрения является важнейшим показателем этих материалов, определяющим безопасную эксплуатацию изготовленных из них конструкций. Поэтому в научной литературе цитируется достаточно большое число теоретических и эмпирических моделей, учитывающих влияние на величину  $\sigma_p^k$  ряда факторов, к числу которых следует отнести уровень межфазной адгезии, концентрацию напряжения, форму и строение частиц наполнителя и т.п. [1]. В силу двух обязательных для каждого композита факторов, а именно – наличия в нем межфазных взаимодействий и процесса агрегации частиц исходного наполнителя, особое значение имеют модели, учитывающие вышеуказанные факторы. Одной из таких трактовок является модель Бигга [2], базовым уравнением которой служит следующее соотношение:

$$\frac{\sigma_p^k}{\sigma_p^m} = x\varphi_n^2 + y\varphi_n + z, \quad (1)$$

где  $\sigma_p^m$  – напряжение разрушения матричного полимера,  $x$  – константа, выражающая взаимодействия между частицами наполнителя (внутрифазные взаимодействия),  $y$  – константа, описывающая взаимодействия наполнитель-полимерная матрица (межфазные взаимодействия),  $\varphi_n$  – объемное содержание наполнителя,  $z$  – константа, близкая к единице [2]. Уравнение (1) было успешно применено для описания прочности нанокомпозитов полиметилметакрилат/углеродные нанотрубки (ПММА/МУНТ) [3] и тройных нанокомпозитов полипропилен/полиметилметакрилат/карбонат кальция (ПП/ПММА/СаСО<sub>3</sub>) [4].

Цель настоящей работы – использование модели [2] для описания влияния как внутрифазовых (наполнитель-наполнитель), так и межфазных (наполнитель-полимерная матрица) взаимодействий на прочность композитов на основе полиамида-6.

#### Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован полиамид-6 (ПА-6) со среднечисловой молекулярной массой 3200 моль/кг, полидисперсностью ~ 4,2 и степенью кристалличности 0,67, промышленного производства. Наполнителями служили минеральные вещества перлит (П) и диатомит (Д). Эти мелко измельченные наполнители насыпали в фарфоровую чашку, помещали в муфельную печь и нагревали при температуре 1173 К в течение трех часов. Затем после охлаждения до комнатной температуры наполнители измельчали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 при скорости 400 об/мин в течение 5 мин. ПА-6 предварительно сушили в вакуумном шкафу при температуре 373 К в течение суток.

Композиты ПА-6/П и ПА-6/Д получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом микроэкструдере SJZS-10P (производство КНР) с четырьмя ступенями нагрева (температура нагрева 488, 498, 508 и 518 К, соответственно) при скорости вращения шнеков 35 об/мин. Используются композиты с содержанием наполнителей 1, 3, 5, 7 и 10 масс.%.

После гранулирования полученного экструдата из него получали образцы для испытаний на инъекционной литьевой машине фирмы Ray-Ran Test Equipment LTD (производство Великобритания) при температурах рабочего цилиндра 543 К и пресс-формы 373 К.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки (ГОСТ 14236-81). Для этой цели использована испытательная машина А1-7000М Gotech

производства фирмы Gotech Testing Machines Inc. (Тайвань). Данные получены при температуре  $293 \pm 3$  К и скорости перемещения ползуна прибора 10 мм/мин.

Определение морфологических особенностей было выполнено на растровом электронном микроскопе QUANTA 3D 200i (США) в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении электронного луча 30 кВ и увеличении 1000 крат. Для получения изображения использовался детектор Эверхарта-Торнли (ЭТД) сцинтиляционного типа с фотоумножителем, воспринимающий вторичные (SE) электроны, возбуждаемые первичным пучком при его взаимодействии с образцом.

*Результаты и обсуждение*

Используя метод подбора констант  $x$ ,  $y$  и  $z$ , можно получить согласно формуле (1) следующее уравнение для композитов ПА-6/перлит (ПА-6/П):

$$\frac{\sigma_p^k}{\sigma_p^m} = -110\varphi_n^2 + 3\varphi_n + 0,98, \quad (2)$$

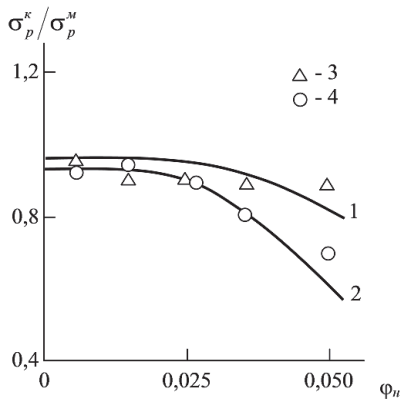
и для композитов ПА-6/диатомит (ПА-6/Д):

$$\frac{\sigma_p^k}{\sigma_p^m} = -180\varphi_n^2 + 3\varphi_n + 0,98. \quad (3)$$

На рис. 1 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнениям (2), (3) и полученных экспериментально зависимостей относительной прочности  $\sigma_p^k / \sigma_p^m$  от объемного содержания наполнителя  $\varphi_n$  для указанных выше композитов. Величина  $\varphi_n$  определена по следующей формуле [5]:

$$\varphi_n = \frac{(\rho_n / \rho_m)}{(1/W_n) + (\rho_n / \rho_m) - 1}, \quad (4)$$

где  $W_n$  – массовое содержание наполнителя,  $\rho_n$  и  $\rho_m$  – плотность матричного полимера и наполнителя, соответственно, принятые в настоящей работе равными:  $\rho_n = 1140$  кг/м<sup>3</sup> и  $\rho_m = 2200$  кг/м<sup>3</sup> [6].



**Рис. 1.** Зависимости относительного напряжения разрушения  $\sigma_p^k / \sigma_p^m$  от объемного содержания наполнителя  $\varphi_n$ , рассчитанные по уравнениям (2) – кривая 1, и (3) – кривая 2, а также полученные экспериментально (3, 4) для композитов ПА-6/П (1, 3) и ПА-6/Д (2, 4).

Как следует из приведенного на рис. 1 сравнения, уравнения (2) и (3) хорошо описывают  $\sigma_p^k / \sigma_p^m(\varphi_n)$  для исследуемых композитов (среднее расхождение теории и эксперимента составляет менее 4,5%).

Авторы [3] получили следующее уравнение для нанокомпозитов ПММА/МУНТ:

$$\frac{\sigma_p^k}{\sigma_p^m} = -4000\varphi_n^2 + 190\varphi_n + 1 \quad (5)$$

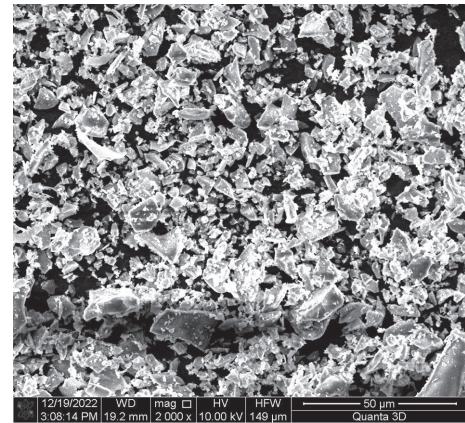
а авторы [4] – аналогичное уравнение для тройных нанокомпозитов ПП/ПММА/СаСО<sub>3</sub>:

$$\frac{\sigma_p^k}{\sigma_p^m} = -36,84\varphi_n^2 + 3,49\varphi_n + 0,91. \quad (6)$$

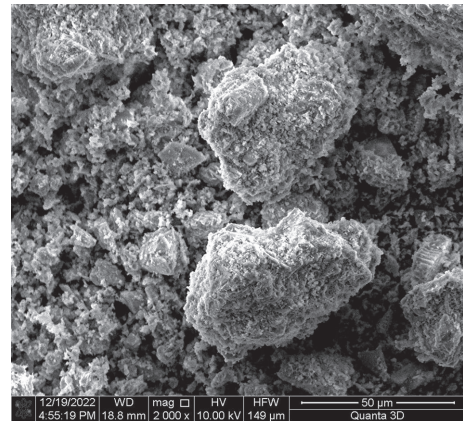
Совместный анализ уравнений (2), (3), (5) и (6) позволяет сделать ряд общих выводов о влиянии рассматриваемых взаимодействий на прочность полимерных композитов.

Во-первых, во всех приведенных уравнениях коэффициент  $x$  имеет отрицательный знак, а  $y$  – положительный. Это обстоятельство предполагает, что рост абсолютного значения  $x$  означает ослабление межчастичных (внутрифазовых) взаимодействий и

снижение прочности композитов. Наполнители перлит и диатомит можно рассматривать как слоевой и дисперсный наполнитель, соответственно (см. рис. 2).



**а**



**б**

**Рис. 2.** Электронные микрофотографии порошкообразных наполнителей перлита (а) и диатомита (б). Увеличение 2000×.

На этом рисунке показаны полученные электронной микроскопией микрофотографии используемых в настоящей работе наполнителей (перлита и диатомита) в порошкообразном виде, которые позволяют предположить для них указанные выше типы структуры.

Авторы [7] показали, что параметр  $c_\phi$ , характеризующий взаимодействия между частицами наполнителя, равен 0,32 для слоевых структур и 0,19 – для дисперсных. Нетрудно видеть, что отношения указанных величин  $c_\phi$  и значений  $x$  в уравнениях (2) и (3) примерно одинаковы. Следовательно, сравнение данных рис. 1 и уравнений (2), (3) демонстрирует, что усиление межчастичных взаимодействий повышает прочность композитов. Укажем также, что наименьший коэффициент  $x = -4000$  в уравнении (5) хорошо согласуется с минимальной величиной  $c_\phi = 0,05$  для углеродных нанотрубок [7].

Во-вторых, повышение уровня межфазных взаимодействий (межфазной адгезии) всегда приводит к увеличению прочности композитов. Это особенно очевидно на примере нанокомпозитов ПММА/МУНТ [3]. Как известно [1], уровень межфазных взаимодействий количественно можно охарактеризовать безразмерным параметром  $b_a$ . Его средняя величина составляет ~ 63 для нанокомпозитов ПММА/МУНТ [3] и примерно 1 для исследуемых композитов и ПП/ПММА/СаСО<sub>3</sub> [8], т.е. наблюдается соразмерное изменение параметров  $b_a$  и  $y$ .

В третьих, уравнение (1) подтверждает общеизвестное наблюдение [9], что при отсутствии взаимодействий наполнитель-полимерная матрица, т.е. при условиях  $y = 0$  и  $x < 0$ , напряжение разрушения композита будет меньше соответствующего показателя для матричного полимера.

В четвертых, сильные межфазные взаимодействия или высокий уровень межфазной адгезии (наноадгезии), типичный для полимерных нанокомпозитов [1]) определяет рост  $\sigma_p^k$  по мере увеличения  $\varphi_n$  [3] (сравните с данными рис. 1). Так, увеличение коэффициента  $y$  в уравнении (3) в три раза ( $y = 9$ ) при прочих равных условиях дало бы приблизительное равенство  $\sigma_p^k \approx \sigma_p^m$  вместо полученного экспериментально отношения  $\sigma_p^k / \sigma_p^m = 0,70$ .

Показанные на рис. 1 зависимости  $\sigma_p^k / \sigma_p^m(\varphi_n)$  для композитов ПА-6/П и ПА-6/Д оказались криволинейными и выпуклыми, что указывает на хорошую межфазную адгезию в них [2]. Кроме того, анализ уравнений (2) и (3) демонстрирует, что более сильный спад прочности  $\sigma_p^k$  для композитов ПА-6/Д по сравнению с ПА-6/П по мере увеличения  $\varphi_n$  обусловлен более слабыми взаимодействиями между частицами наполнителя (внутрифазовыми взаимодействиями) диатомита относительно перлита в силу специфики их структуры.

#### Выводы

Таким образом, полученные результаты показали, что модель [2] хорошо описывает изменение прочности композитов по мере роста содержания наполнителя, а ее характеристики изменяются симбатно и пропорционально принятым позже показателям  $c_f$  и  $b_a$ . Снижение как внутри-, так и межфазных взаимодействий приводит к уменьшению прочности композитов на основе полиамида-6. Наполнители со слоевой структурой более предпочтительны по сравнению с дисперсными.

#### Литература

1. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
2. Bigg D. Mechanical properties of particulate filled polymers // Polymer Composites. 1987. V. 8. №2. P. 115–122.
3. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Структурная модель усиления нанокompозитов полиметилметакрилат/углеродные нанотрубки при ультрамалых содержаниях нанонаполнителя // Журнал технической физики. 2016. Т. 86. №10. С. 99–103.
4. Zare Y., Garmabi H. Analysis of tensile modulus of PP/nanoclay/CaCO<sub>3</sub> ternary nanocomposites using composite theories // J. Appl. Polymer Sci. 2012. V. 123. №11. P. 2309–2319.
5. Симонов-Емельянов И.Д. Структура и расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов в массовых и объемных единицах // Пластические массы. 2019. №5–6. С. 9–10.
6. Fornes T.D., Paul D.R. Modeling properties of nylon-6/clay nanocomposites using composite theories // Polymer. 2003. V. 44. №17. P. 4993–5013.
7. Жирикова З.М., Козлов Г.В., Алоев В.З. Нанокompозит полимер-углеродные нанотрубки: прогнозирование степени усиления // Наноиндустрия. 2012. №3. С. 38–41.
8. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Физикохимия нанокompозитов полимер-углеродные нанотрубки. М.: Спутник+, 2020. 293 с.
9. Кнунянц Н.Н., Ляпунова М.А., Маневич Л.И., Ошмян В.Г., Шаулов А.Ю. Моделирование влияния неидеальной адгезионной связи на упругие свойства дисперсно-наполненного композита // Механика композитных материалов. 1996. Т. 32. №2. С. 231–234.