

РОЛЬ АНИЗОТРОПИИ НАПОЛНИТЕЛЯ В ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

¹Точиев Дж.С., ²Сапаев Х.Х., ³Давыдова В.В., ⁴Долбин И.В.*

¹*Ингушский государственный университет*

²*Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова*

³*Российский государственный университет туризма и сервиса*

⁴*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

*i_dolbin@mail.ru

Показано, что степень анизотропии наполнителя в полимерной матрице, влияющая на свойства композитов, является структурным фактором. Этот фактор определяется аффинностью компонент композита в рамках фрактального анализа. Аффинность компонент композита однозначно определяет такие важные свойства этих материалов как, например, эффективность наполнителя в качестве армирующего элемента, его реальный модуль упругости и т. п. Предложен ряд методов, позволяющих целенаправленно изменять степень анизотропии наполнителя в процессе получения композитов.

Ключевые слова: композит, наполнитель, степень анизотропии, аффинность, эффективность наполнителя, модуль упругости.

THE ROLE OF FILLER ANISOTROPY IN FORMATION OF POLYMER COMPOSITES PROPERTIES

¹Tochiev D.S., ²Sapaev Kh.Kh., ³Davydova V.V., ⁴Dolbin I.V.

¹*Ingush State University*

²*Chechen State University*

³*Russian State University of Tourism and Service*

⁴*Kabardino-Balkarian State University*

It has been shown that the anisotropy degree of filler in polymer matrix, essentially influencing on composites properties, is structural factor. This factor is defined by composite components affinity within the frameworks of fractal analysis. The composite components affinity defines unequivocally such important properties of these materials as, by example, the filler efficiency as reinforcing element, its real elastic modulus and another things. The number of methods was proposed, allowing to change purposefully anisotropy degree in process of composites preparation.

Keywords: composite, filler, anisotropy degree, affinity, filler efficiency, elastic modulus.

Введение

В общем случае под анизотропией того или иного материала понимается различие его свойств в разных ортогональных направлениях. Для наполнителей (нанонаполнителей) в полимерных композитах (нанокompозитах) под анизотропией понимают различие их наибольшего и наименьшего размеров, а степень анизотропии количественно описывается параметром α :

$$\alpha = \frac{L_B}{L_M}, \quad (1)$$

где L_B и L_M – наибольший и наименьший размеры частиц (агрегатов частиц) наполнителя в полимерной матрице композита.

В настоящее время хорошо известно существенное влияние анизотропии наполнителей на свойства полимерных композитов и для количественного описания этого влияния разработан ряд моделей [1]. Так, наиболее простое (используемое для малых содержаний наполнителей) соотношение свойств композита (выраженных наиболее важным его показателем – степенью усиления E_K/E_M) и степени анизотропии имеет следующий вид [1]:

$$\frac{E_K}{E_M} = 1 + \alpha \varphi_n, \quad (2)$$

где E_K и E_M – модули упругости композита и матричного полимера, соответственно, φ_n – объемное содержание наполнителя.

Однако все используемые для учета влияния степени анизотропии наполнителя модели носят достаточно формальный характер и не раскрывают физического смысла указанного параметра. Поэтому целью настоящей работы является выяснение этого смысла и количественный анализ влияния α на наиболее важные характеристики композитов на основе полиамида-6.

Эксперимент

В качестве матричного полимера использован полиамид-6 (ПА-6) со среднечисловой молекулярной массой 3200 моль/кг, полидисперсностью $\sim 4,2$ и степенью кристалличности 0,67 промышленного производства. Наполнителями служили минеральные вещества перлит (П) и диатомид (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 дополнительно 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 компонент в расплаве на двухшнековом микроэкструдере SYZS-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 инжекционной литьевой машине фирмы Ray-Ran Test Equipment LTD (производство Великобритании) при температуре 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 A1-7000M Gotech производства фирмы Gotech Testing Machines Inc. (Тайвань). Данные получены при температуре 293 ± 3 К и скорости перемещения ползуна прибора 10 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

Для определения степени анизотропии наполнителя α будет использовано соотношение (2), в котором объемное содержание наполнителя φ_n оценивалось согласно следующей формуле [2]:

$$\varphi_n = \left[1 + \left(\frac{\rho_n}{\rho_n} \right) \left(\frac{1 - W_n}{W_n} \right) \right]^{-1}, \quad (3)$$

где ρ_n и ρ_n – плотность наполнителя и матричного полимера, соответственно, принятые равными 2200 и 1140 кг/м³ [2], W_n – массовое содержание наполнителя.

Для получения взаимосвязи степени анизотропии наполнителя и структурных характеристик (а, следовательно, и свойств) полимерных композитов может быть использован специфический для двухфазных материалов показатель, а именно, аффинность компонент этих материалов [3, 4]. В общем случае степень аффинности представляет собой термодинамический показатель, который количественно описывает уровень взаимодействия веществ [5]. Этот термин характеризует сродство одного вещества к другому в ходе какой-либо реакции. Такое сродство может быть химическим сродством к протону, электрону и т. п. Оче-

видно, что в случае двухфазных материалов (в частности, полимерных композитов) под аффинностью следует понимать термодинамическое сродство их компонент (полимерной матрицы и наполнителя) [2, 6]. В этом случае, кроме химических аспектов (например, в случае функционализации наполнителя), для полимерных композитов появляется эффект структурного сродства или структурной аффинности [3, 4], учитывающий близость структурных состояний поверхности наполнителя и полимерной матрицы, которую можно охарактеризовать разностью фрактальных размерностей их структур Δd_f [3]. Авторы [7] получили следующее соотношение между эффективной (реальной) степенью анизотропии $\alpha^{эф}$ и степенью аффинности компонент полимерных композитов Δd_f :

$$\alpha^{эф} = 1 + k(\Delta d_f^{-1/3} - 1), \quad (4)$$

где k – константа.

Важно отметить, что величина k сильно различается для разных классов полимерных композитов. Так, для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки $k=145$, а для рассматриваемых композитов – $k=15$, т. е. примерно на порядок меньше. Можно предположить, что это различие обусловлено изначально высокой степенью анизотропии углеродных нанотрубок. Укажем еще две важные особенности уравнения (4). Во-первых, слагаемое 1 в правой части уравнения применяется потому, что в уравнении (1) величины L_B и L_M не могут быть нулевыми, а условие $\alpha^{эф}=1,0$ означает изотропные частицы (агрегаты частиц) наполнителя. Во-вторых, из уравнения (4) следует фундаментальный постулат – для евклидовых твердых тел получить анизотропные агрегаты наполнителя ($\alpha^{эф}>1$) невозможно.

Одним из способов оценки степени аффинности структуры полимерных композитов является использование следующего уравнения [4]:

$$\chi = 0,02 + 1,07(\Delta d_f)^3, \quad (5)$$

где χ – степень агрегации наполнителя, определяемая с помощью перколяционного соотношения [8]:

$$\frac{E_\kappa}{E_m} = 1 + 11 \left(\frac{\Phi_n}{\chi} \right)^{1,7}. \quad (6)$$

На рис. 1 приведено сравнение абсолютных величин степени анизотропии α и $\alpha^{эф}$, определенных согласно уравнениям (1) и (4), соответственно. Как следует из этого сравнения, получено примерное равенство параметров α и $\alpha^{эф}$ в пределах погрешности расчета. Это равенство предполагает сильное влияние на степень анизотропии наполнителя структурного параметра, а именно, степени аффинности структуры композитов Δd_f .

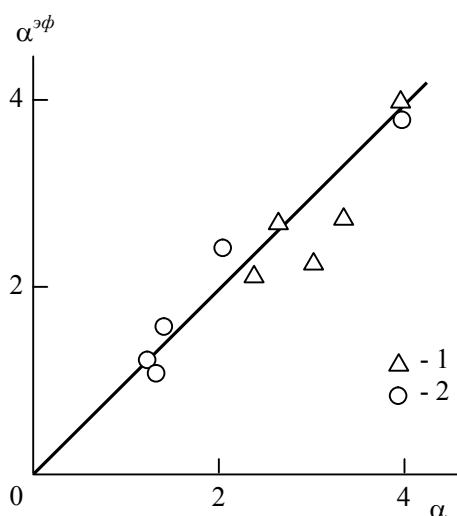


Рис. 1. Сравнение величин степени анизотропии наполнителя α и $\alpha^{эф}$, рассчитанных согласно уравнениям (1) и (4), соответственно, для композитов ПА-6/П (1) и ПА-6/Д (2)

Рассмотрим влияние степени анизотропии наполнителя на две базовые характеристики полимерных композитов – эффективность наполнителя в качестве армирующего элемента их структуры $dE_{\kappa}/d\varphi_n$ [9] и эффективный (реальный) модуль упругости наполнителя в полимерной матрице $E_{nan}^{\varepsilon\phi}$, который контролирует модуль упругости композита (например, в рамках правила смесей [9]). На рис. 2 приведена зависимость $dE_{\kappa}/d\varphi_n(\alpha^{\varepsilon\phi})$, которая показала линейный рост эффективности наполнителя по мере увеличения степени его анизотропии, что описывается аналитически следующим простым соотношением:

$$\frac{dE_{\kappa}}{d\varphi_n} = 1,75\alpha^{\varepsilon\phi}. \quad (7)$$

Отметим, что полученный в настоящей работе интервал $dE_{\kappa}/d\varphi_n$ (~ 2–7 ГПа) хорошо согласуется с аналогичным интервалом для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки, полученных также методом экструзии [9]. Сравнение уравнений (4) с величинами $k=145$ для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки и $k=15$ для рассматриваемых композитов наглядно демонстрирует преимущества сильно анизотропных наполнителей (в данном случае – углеродных нанотрубок) при армировании полимерных композитов.

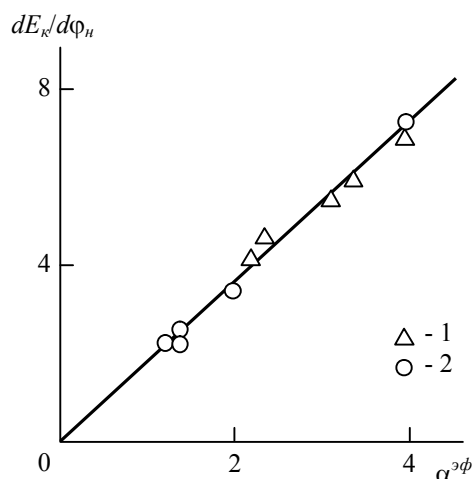


Рис. 2. Зависимость эффективности наполнителя в качестве армирующего элемента структуры $dE_{\kappa}/d\varphi_n$ от эффективной степени анизотропии наполнителя $\alpha^{\varepsilon\phi}$ для композитов ПА-6/П (1) и ПА-6/Д (2)

В настоящее время хорошо известно большое различие номинального E_{nan} и эффективного (реального) $E_{nan}^{\varepsilon\phi}$ модулей упругости наполнителя в полимерной матрице композита, что является следствием агрегации наполнителя [10]. Определить величину $E_{nan}^{\varepsilon\phi}$ можно согласно следующему уравнению [11]

$$E_{nan}^{\varepsilon\phi} = 17D_f^2 E_M, \quad (8)$$

где D_f – фрактальная размерность агрегатов наполнителя, оцениваемая с помощью уравнения [11]:

$$\frac{E_{\kappa}}{E_M} = 1 + 17D_f^2 \varphi_n. \quad (9)$$

На рис. 3 приведена зависимость $E_{nan}^{\varepsilon\phi}$ от $\alpha^{\varepsilon\phi}$, которая оказалась линейной, демонстрирует рост $E_{nan}^{\varepsilon\phi}$ по мере повышения $\alpha^{\varepsilon\phi}$ и аналитически аппроксимируется следующим уравнением:

$$E_{nan}^{\varepsilon\phi} = 1,75\alpha^{\varepsilon\phi}. \quad (10)$$

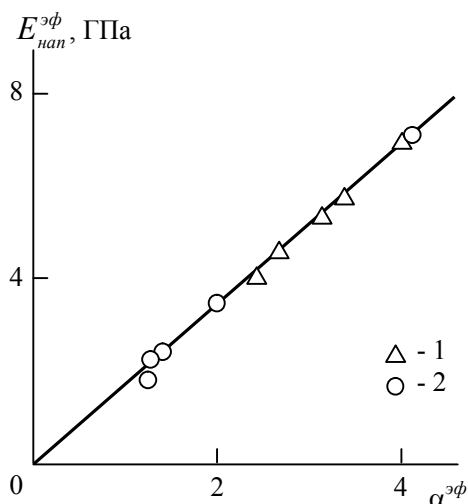


Рис. 3. Зависимость эффективного (реального) модуля упругости наполнителя $E_{nan}^{эф}$ от его эффективной степени анизотропии $\alpha^{эф}$ для композитов ПА-6/П (1) и ПА-6/Д (2)

Из уравнения (10) следует, что повышение степени анизотропии наполнителя $\alpha^{эф}$ приводит к росту эффективного модуля упругости наполнителя $E_{nan}^{эф}$ и, как следствие, к повышению модуля упругости полимерного композита E_k .

Сравнение уравнений (7) и (10) приводит к очень простому тождеству

$$\frac{dE_k}{d\varphi_n} = E_{nan}^{эф}, \quad (11)$$

которое предполагалось ранее [12].

В настоящее время известно несколько способов, позволяющих повысить степень анизотропии и, следовательно, улучшить характеристики композитов. Во-первых, для композитов важна степень анизотропии исходного (неагрегированного) наполнителя даже в случае его агрегации в полимерной матрице [13]. Во-вторых, перспективным методом является одноосная ориентация полимерных композитов [14]. В третьих, определяющее влияние на величину $\alpha^{эф}$ оказывает способ изготовления композитов (экструзия, получение из раствора и т.п.) [15]. В четвертых, таким методом может служить функционализация и спонтанное самовыстраивание агрегатов наполнителя [16]. И наконец, для рассматриваемого случая при получении композитов методом экструзии перспективным способом является применение так называемого метода «срыва» [17], который приводит к изменению структуры наполнителя в полимерной матрице от непрерывной пространственной («цепочек») к локальной (формированию отдельных кластеров частиц) [18].

Выводы

Показано, что степень анизотропии наполнителя в матрице полимерных композитов, определяющая свойства последних, контролируется чисто структурным фактором, а именно, структурной аффинностью компонент композита. Количественно структурную аффинность можно описать в рамках фрактального анализа. Указанный параметр однозначно определяет ряд важных характеристик композита – эффективность наполнителя в качестве армирующего элемента структуры, его эффективный (реальный) модуль упругости и т.п. Продемонстрировано наличие ряда способов, позволяющих влиять на степень анизотропии наполнителя и, следовательно, целенаправленно изменять свойства полимерных композитов.

Библиография

1. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.

2. Fornes T.D., Paul D.R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories // *Polymer*. 2003. V. 44, N 17. P. 4993–5013.
3. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние аффинности компонентов структуры нанокompозитов полимер/графен на их свойства // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2022, № 1. С. 58–62.
4. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние аффинности компонент нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки на их свойства // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2022. Т. 58, № 5. С. 521–525.
5. Патрушев Л.И. Искусственные генетические системы. Т. 1. Генная и белковая инженерия. М.: Наука, 2004. 526 с.
6. Šupova M., Martynkova G.S., Varabaszova K. Effect of nanofiller dispersion in polymer matrices: a review // *Sci. Advanced Mater*. 2011. V. 3, N 1. P. 1–25.
7. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Физикохимия нанокompозитов полимер-углеродные нанотрубки. М.: Изд-во «Спутник +», 2020. 292 с.
8. Козлов Г.В., Долбин И.В. Особенности процесса агрегации наполнителя в нанокompозитах полимер-углеродные нанотрубки // *Прикладная механика и техническая физика*. 2020. Т. 61, № 2. С. 125–129.
9. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Yu.K. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites // *Carbon*. 2006. V. 44, N 6. P. 1624–1652.
10. Coleman J.N., Cadek M., Ryan K.P., Fonseca A., Nady J.B., Blau W.J., Ferreira M.S. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling // *Polymer*. 2006. V. 47, N 23. P. 8556–8561.
11. Козлов Г.В., Ризванова П.Г., Долбин И.В., Магомедов Г.М. Определение модуля упругости нанонаполнителя в матрице полимерных нанокompозитов // *Известия ВУЗов. Физика*. 2019. Т. 62, № 1. С. 112–116.
12. Долбин И.В., Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Влияние жесткости полимерной матрицы на эффективность армирования нанокompозитов углеродными нанотрубками // *Известия ВУЗов. Физика*. 2022. Т. 65, № 12. С. 128–131.
13. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние реального уровня анизотропии углеродных нанотрубок на степень усиления полимерных нанокompозитов // *Известия ВУЗов. Физика*. 2017. Т. 60, № 6. С. 72–76.
14. Jan R., May P., Bell A.P., Habib A., Khan U., Coleman J.N. Enhancing the mechanical properties of BN nanosheet-polymer composites by uniaxial drawing // *Nanoscale*. 2014. V. 6, N 9. P. 4889–4895.
15. Kim H., Kobayashi S., AbdurRahim M.A., Zhang M.J., Khusainova A., Hillmyer M.A., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene/polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods // *Polymer*. 2011. V. 52, N 7. P. 1837–1846.
16. Yousefi N., Lin X., Zheng Q., Shen X., Pothnis J.R., Jia J., Zussman E., Kim J.-K. Simultaneous in situ reduction, self-alignment and covalent bonding in grapheme oxide/epoxy composites // *Carbon*. 2013. V. 58, N 2. P. 406–417.
17. Куличин В.Г., Семаков А.В., Карбушев В.В., Платэ Н.А., Picken S.J. Переход хаос-порядок в критических режимах течения сдвига расплавов полимеров и нанокompозитов // *Высокомолекулярные соединения А*. 2009. Т. 51, № 11. С. 2044–2053.
18. Ризванова П.Г., Магомедов Г.М., Козлов Г.В., Долбин И.В. Локальная и пространственная структура нанонаполнителя в полимерной матрице и ее влияние на свойства нанокompозитов // *Физика и химия обработки материалов*. 2019, № 3. С. 40–45.