

ВЛИЯНИЕ ТИПА НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6

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

¹*Ингушский государственный университет*

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

³*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

*i_dolbin@mail.ru

Выполнен количественный анализ влияния двух типов взаимодействий в полимерных композитах (наполнитель – наполнитель и наполнитель – полимерная матрица) на базовые свойства этих материалов. Показано, что усиление обоих указанных типов взаимодействий приводит к уплотнению структуры агрегатов наполнителя и повышает степень усиления (или модуль упругости) полимерных композитов. Предложено уравнение, позволяющее определение свойств композитов только по суммарной степени таких взаимодействий и расчет, согласно которому показал хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Ключевые слова: композит, полиамид-6, взаимодействия, степень усиления, структура, фрактальная размерность.

THE INFLUENCE OF FILLER TYPE ON PROPERTIES OF COMPOSITES ON THE BASIS OF POLYAMIDE-6

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

¹*Ingush State University*

²*Chechen State University*

³*Kabardino-Balkarian State University*

The quantitative analysis of influence of two types of interactions in polymer composites (filler-filler and filler-polymer matrix) on main properties of these materials was performed. It has been shown that the intensification of both indicated interaction types leads to densification of filler aggregates structure and increases reinforcement degree (or elasticity modulus) of polymer composites. The equation, allowing determination of composite properties according to the total degree of such interactions only, was proposed and calculation according to it shows good correspondence with experiment.

Keywords: composite, polyamide-6, interactions, reinforcement degree, structure, fractal dimension.

Введение

Исследованию влияния типа наполнителя всегда уделялось большое, хотя и достаточно общее, внимание. Как правило, тип наполнителя определяется его евклидовой размерностью D в исходном состоянии [1, 2]. В этом случае деление происходит на одномерные 1D- (углеродные нанотрубки, стеклянные волокна), двумерные 2D- (графит, графен, слоистые силикаты) и трехмерные 3D- (агрегаты дисперсных частиц) наполнители. Авторы [1] предложили, что основным фактором влияния типа наполнителя на свойства полимерных композитов является отношение площадь поверхности/объем наполнителя. В работе [2] обращено особое внимание на различие диспергирования наполнителей с разной размерностью. Предполагается, что низкоразмерные (1D- и 2D-) наполнители диспергируются зна-

чительно хуже, чем трехмерные (3D-). Это различие объясняется большей площадью контакта для 1D- и 2D-наполнителей по сравнению с 3D-наполнителями. Считается, что два первых типа наполнителя имеют линейный или плоскостной контакт, тогда как третий – только точечный. Однако эти общие соображения не позволяют выполнить количественный анализ влияния типа наполнителя на свойства композитов и поэтому для описания такого влияния будет использована обобщенная количественная модель, предложенная в работе [3]. Эта модель применяется на примере двух композитов на основе полиамида-6 (наполнители – перлит и диатомид), полученных одинаковым методом, но показавших существенно различающиеся свойства.

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. После гранулирования полученного экструдата из него получали образцы для испытаний на инъекционной литьевой машине фирмы Ray-Ran Test Equipment LTD (Великобритания) 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 А1-7000М Gotech производства фирмы Gotech Testing Machines Inc. (Тайвань). Данные получены при температуре 293 ± 3 К и скорости ползуна прибора 10 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

Авторы [3] предложили следующее обобщенное уравнение, позволяющее учесть тип наполнителя, используемого в полимерных композитах:

$$\frac{E_k}{E_m} = 1 + c_\phi D_n^m W_n^n l_{cm}, \quad (1)$$

где E_k и E_m – модули упругости композита и матричного полимера, соответственно (отношение E_k/E_m принято называть степенью усиления композита), c_ϕ – параметр, характеризующий взаимодействия между частицами (агрегатами частиц) наполнителя, D_n – размер агрегатов частиц наполнителя, W_n – массовое содержание наполнителя, l_{cm} – длина статистического сегмента для полимерной матрицы, m и n – показатели. Величина D_n дается в мкм, l_{cm} – в нм.

В уравнении (1) приняты следующие значения параметров для 1D-, 2D- и 3D-наполнителей: $c_\phi=0,05, 0,32$ и $0,19$; $m=1/2, 0$ и $-1/2$; $n=1/4, 1/2$ и 1 , соответственно.

Кроме того, в уравнении (1) особое место занимает параметр c_ϕ , который характеризует уровень взаимодействий частиц наполнителя между собой [4]. На рис. 1 показаны полученные электронной микроскопией фотографии используемых в настоящей работе наполнителей (перлита и диатомида) в порошкообразном виде, которые позволяют предложить для первого из указанных наполнителей слоевую структуру, а для второго – дисперсную. Это означает, что для перлита (2D-наполнитель) $c_\phi=0,32$, а для диатомида (3D-наполнитель) $c_\phi=0,19$ [3]. Это различие во взаимодействиях между частицами наполнителя существенно влияет на структуру его агрегатов, характеризуемую ее фрактальной размерностью D_f , что следует из следующего уравнения [5]:

$$D_f = 0,91(c_\phi b_\alpha)^{1/2}, \quad (2)$$

где b_α – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии между наполнителем и полимерной матрицей, т. е. уровень взаимодействий наполнитель-полимерная матрица.

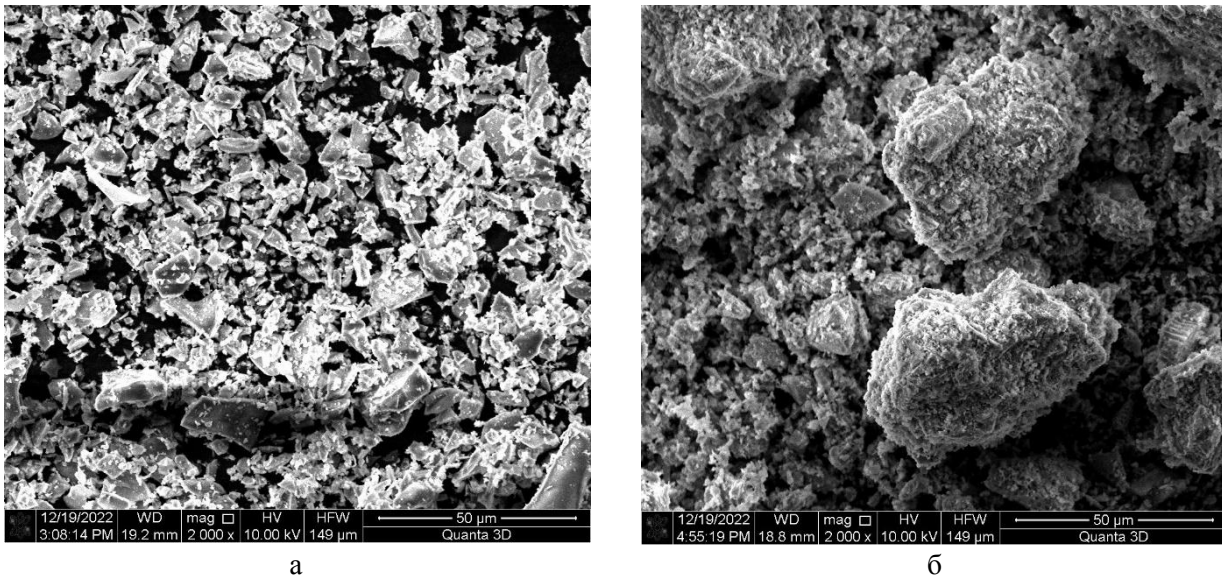


Рис. 1. Электронные микрофотографии порошкообразных перлита (а) и диатомида (б) [6]

В настоящее время хорошо известно [7], что структура агрегатов частиц наполнителя, характеризуемая размерностью D_f , наряду с содержанием наполнителя контролирует свойства полимерных композитов. Это означает, что указанные свойства в равной степени контролируются уровнем взаимодействий между частицами (агрегатами частиц) наполнителя, характеризуемым параметром c_ϕ , и уровнем взаимодействий между наполнителем и полимерной матрицей, характеризуемым параметром b_α .

Альтернативным методом определения размерности D_f является следующее уравнение [8]:

$$\frac{E_\kappa}{E_m} = 1 + 17D_f^2\varphi_n, \quad (3)$$

где φ_n – объемное содержание наполнителя, оцениваемое согласно следующей простой формуле [4]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (4)$$

где ρ_n – плотность наполнителя, в настоящей работе принята равной 2000 кг/м^3 [1].

Определить величину b_α можно согласно следующему уравнению [9]:

$$b_\alpha = \frac{\varphi_c}{\chi}, \quad (5)$$

где φ_c – порог перколяции наполнителя, принятый равным $0,34 \pm 0,02$ [10], χ – степень агрегации наполнителя, оцениваемая с помощью следующего перколяционного соотношения [9]:

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

На рис. 2 показано сравнение величин D_f , рассчитанных двумя способами (согласно уравнениям (2) D_{f_1} и (3) D_{f_2}) для рассматриваемых композитов ПА-6/П и ПА-6/Д, которое показало хорошее соответствие результатов двух методов расчета размерности D_f . Это соответствие подтверждает сделанный выше вывод о влиянии двух видов взаимодействий в полимерном композите, характеризуемых параметрами c_ϕ и b_α , на структуру агрегатов наполнителя в его матрице.

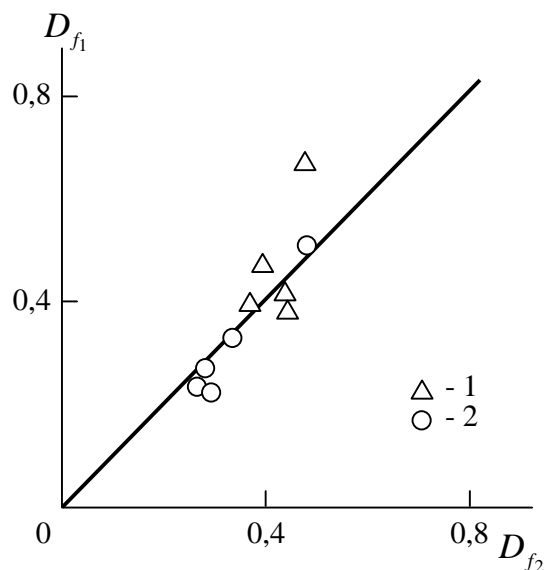


Рис. 2. Сравнение величин фрактальных размерностей структуры агрегатов наполнителя D_{f1} и D_{f2} , рассчитанных согласно уравнениям (2) и (3), соответственно, для композитов ПА-6/П (1) и ПА-6/Д (2)

Сочетание соотношений (2) и (3) позволяет получить следующее уравнение, определяющее при фиксированном значении φ_n зависимость степени усиления исследуемых композитов только от двух указанных выше видов взаимодействий:

$$\frac{E_k}{E_m} = 1 + 14,1(c_\phi b_\alpha)\varphi_n \quad (7)$$

На рис. 3 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнению (7) и полученных экспериментально зависимостей $E_k/E_m(\varphi_n)$ для рассматриваемых композитов ПА-6/П и ПА-6/Д. Как следует из этого сравнения, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет менее 1,5 %). Важно отметить, что указанное соответствие получено при условиях $c_\phi=0,19=\text{const}$ для диатомида (3D-наполнитель) и $c_\phi=0,32=\text{const}$ для перлита (2D-наполнитель). Это обстоятельство подтверждает влияние типа наполнителя на свойства полимерных композитов.

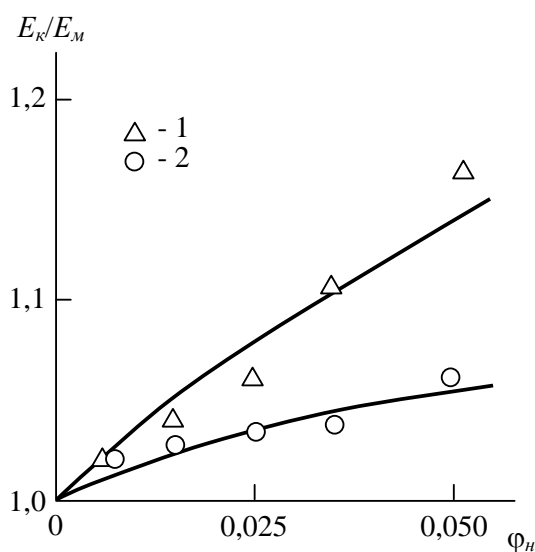


Рис. 3. Сравнение рассчитанных согласно уравнению (7) (1, 2) и полученных экспериментально (3, 4) зависимостей степени усиления E_k/E_m от объемного содержания наполнителя φ_n для композитов ПА-6/П (1, 3) и ПА-6/Д (2, 4)

Выводы

Полученные в настоящей работе результаты продемонстрировали влияние типа наполнителя или евклидовой размерности его исходных частиц на свойства полимерных композитов. Это влияние количественно выражается разными уровнями взаимодействий частиц (агрегатов частиц) наполнителя между собой и взаимодействий наполнитель-полимерная матрица для разных его видов. 2D-наполнитель в силу своей плоскостной текстуры обладает более сильными взаимодействиями первого типа, что делает его предпочтительным в качестве армирующего элемента полимерных композитов.

Библиография

1. Thostenson E.T., Li C., Chou T.-W. Nanocomposites in context // *Composites Sci. Techn.* 2005. V. 65, N 2. P. 491–516.
2. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.
3. Жирикова З.М., Козлов Г.В., Алоев В.З. Нанокompозит полимер-углеродные нанотрубки: прогнозирование степени усиления // *Наноиндустрия*. 2012. № 3. С. 38–41.
4. Козлов Г.В., Долбин И.В. Структурная модель эффективности ковалентной функционализации углеродных нанотрубок // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. 2019. Т. 62, № 10. С. 118–123.
5. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Физикохимия нанокompозитов полимер-углеродные нанотрубки. М.: Спутник+, 2020. 293 с.
6. Точиев Дж.С., Сапаев Х.Х., Долбин И.В. Влияние внутри- и межфазовых взаимодействий на прочность композитов на основе полиамида-6 // *Пластические массы*. 2023. № 9-10. С. 9–11.
7. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Описание степени усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках перколяционных моделей // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57, № 5. С. 961–964.
8. 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.
9. 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.
10. Бобрышев В.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 153 с.