

# Физический смысл эффективного содержания наполнителя для композитов на основе полиамида-6

## Physical meaning of effective filler content for polyamide-6 based composites

Д.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», г. Магас, РИ, Россия

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

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

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

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

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

i\_dolbin@mail.ru

Показано, что для дисперсно-наполненных композитов на основе полиамида-6 при фиксированном номинальном содержании наполнителя его эффективная доля определяется только степенью дисперсности частиц. Альтернативным способом описания служит зависимость указанной доли наполнителя от структуры его агрегатов. Свойства композитов полностью контролируются приведенным (эффективным) содержанием наполнителя.

**Ключевые слова:** композит, эффективное содержание наполнителя, дисперсность, структура, степень усиления

It has been shown that for particulate-filled composites on the base of polyamide-6 at fixed nominal content of filler its effective fraction is defined by particles dispersion degree only. The dependence of the indicated fraction of filler on its aggregates structure serves as alternative description method. The composites properties are controlled fully by reduced (effective) filler content.

**Keywords:** composite, filler effective content, dispersion, structure, reinforcement degree

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-7-9

### Введение

В последние 50 лет разработано, модифицировано и усовершенствовано большое число микромеханических моделей для определения модуля упругости полимерных композитов, в которых основными факторами являются модули упругости и содержание их компонент [1, 2]. Однако при использовании таких уравнений для расчета модуля упругости реальных полимерных композитов часто получаются значительные погрешности – расчетные значения оказываются меньше экспериментальных [3]. Поэтому в уравнения микромеханических моделей вводится поправочный эмпирический коэффициент, учитывающий объемную долю, «эффективно» занимаемую наполнителем. В рамках микромеханических моделей это эффективное объемное содержание наполнителя рассчитывается согласно следующему уравнению [3]:

$$\varphi_n^{\text{эф}} = \frac{(G_m - G_k)(G_m + \alpha G_{\text{нап}})}{(G_m - G_{\text{нап}})(G_m + \alpha G_k)}, \quad (1)$$

где  $G_m$ ,  $G_k$  и  $G_{\text{нап}}$  – модули сдвига полимерной матрицы, композита и наполнителя, соответственно,  $\alpha$  – параметр, учитывающий величину коэффициента Пуассона композита.

Недостатки уравнения (1) очевидны. Во-первых, оно не дает зависимость  $\varphi_n^{\text{эф}}$  от структурных характеристик полимерного композита, что делает физический смысл параметра  $\varphi_n^{\text{эф}}$  неясным; и, во-вторых, такой подход исключает возможность прогнозирования величины  $\varphi_n^{\text{эф}}$  и, следовательно, свойств композита. Поэтому в настоящей работе будет предложена новая трактовка эффективного объемного содержания наполнителя на основе перколяционной модели усиления полимерных композитов [4], позволяющая прогнозировать величину этого показателя.

### 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 веще-

ства перлит (П) и диатомид (Д). Эти предварительно 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. После процедуры измельчения размер частиц наполнителя составлял от 4 до 25 мкм. ПА-6 предварительно сушили в вакуумном шкафу при температуре 373 К в течение суток [5].

Композиты ПА-6/П и ПА-6/Д получены смешиванием компонентов 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. Использованы композиты с содержанием наполнителей 1, 3, 5, 7 и 10 масс.% [5].

После гранулирования полученного экструдата из него получали образцы для испытаний на инъекционной литьевой машине фирмы Ray-Ran Test Equipment LTD (производство Великобритании) при температурах рабочего цилиндра 543 К и пресс-формы 373 К [5].

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. [5].

### Результаты и обсуждение

Авторы [6] предложили следующее перколяционное соотношение для описания свойств полимерных композитов:

$$E_k/E_m = 1 + 11(\varphi_n)^{1,7}, \quad (2)$$

где  $E_k$  и  $E_m$  – модули упругости композита и матричного полимера, соответственно (отношение  $E_k/E_m$  принято называть степенью усиления композита),  $\varphi_n$  – относительное номинальное объемное содержание наполнителя.

Позже уравнение (2) модифицировано следующим образом [4]:

$$E_k/E_M = 1 + 11(\varphi_n/\chi)^{1,7}, \quad (3)$$

где  $\chi$  – степень агрегации наполнителя.

В настоящее время определяющая роль дисперсности наполнителя в формировании свойств полимерных композитов является общепризнанной [7]. Однако ее влияние оценивается чисто качественно, поскольку количественная мера степени дисперсии наполнителя в полимерной матрице до сих пор не введена. Поскольку агрегация и диспергирование наполнителя по своему физическому смыслу являются диаметрально противоположными процессами, то с высокой степенью вероятности можно предположить:

$$\eta_d = \chi^{-1}, \quad (4)$$

где  $\eta_d$  – степень дисперсности наполнителя.

Тогда уравнение (3) принимает следующий вид:

$$E_k/E_M = 1 + 11(\eta_d \varphi_n)^{1,7}. \quad (5)$$

Из сравнения уравнений (2) и (5) следует, что в предложенной трактовке справедливо тождество:

$$\varphi_n^{\text{эф}} = \eta_d \varphi_n, \quad (6)$$

где  $\varphi_n$  – номинальное объемное содержание наполнителя, которое можно определить согласно следующей формуле [8]:

$$\varphi_n = \left[ 1 + \left( \frac{\rho_n}{\rho_m} \right) \left( \frac{100 - W_n}{W_n} \right) \right]^{-1}, \quad (7)$$

где  $\rho_n$  и  $\rho_m$  – плотности наполнителя и матричного полимера, соответственно, принятые равными 2200 и 1140 кг/м<sup>3</sup> [9],  $W_n$  – массовое содержание наполнителя, масс. %.

Для расчета величины  $\varphi_n^{\text{эф}}$  в рамках микромеханических моделей согласно уравнению (1) были сделаны следующие оценки. Значения модулей упругости при сдвиге матричного полимера  $G_M$  и композита  $G_K$  определены по соответствующим экспериментальным величинам модулей упругости  $E_M$ ,  $E_K$  при растяжении согласно формулам [10]:

$$G_M = E_M/d_f, \quad (8)$$

$$G_K = E_K/d_f, \quad (9)$$

где  $d_f$  – фрактальная размерность структуры композитов, близкая, как правило к 2,7 [11].

Поэтому и для рассматриваемых композитов размерность  $d_f$  принята равной 2,7.

Величина параметра  $\alpha$  в уравнении (1) связана с коэффициентом Пуассона  $\nu$  композитов следующим образом [3]:

$$\alpha = \frac{2(4 - 5\nu)}{7 - 5\nu}, \quad (10)$$

а коэффициент Пуассона  $\nu$  можно рассчитать с помощью уравнения [10]:

$$d_f = 2(1 + \nu), \quad (11)$$

из которого следует, что  $\nu = 0,35$  при условии  $d_f = 2,7$ .

В настоящее время хорошо известно, что реальный (эффективный) модуль упругости наполнителя  $E_{\text{нап}}$  в полимерной матрице композита может существенно отличаться от своей номинальной величины. Так, авторы [12] показали, что эффективный модуль упругости наполнителя для нанокompозитов поливиниловый спирт/углеродные нанотрубки равен  $71 \pm 5,5$  ГПа при его номинальном значении  $\sim 600$  ГПа, т.е. примерно на порядок ниже.

Поэтому в качестве  $G_{\text{нап}}$  в уравнении (1) была использована величина:

$$G_{\text{нап}} = \frac{E_{\text{нап}}^{\text{эф}}}{d_f}, \quad (12)$$

а величина  $E_{\text{нап}}^{\text{эф}}$  определена согласно уравнению [13]:

$$E_{\text{нап}}^{\text{эф}} = 17D_f^2 E_M, \quad (13)$$

где  $D_f$  – фрактальная размерность частиц (агрегатов частиц) наполнителя в полимерной матрице, оцениваемая с помощью следующего соотношения [13]:

$$\frac{E_k}{E_M} = 1 + 17D_f^2 \varphi_n. \quad (14)$$

Отметим, что определенные указанным способом величины  $E_{\text{нап}}^{\text{эф}}$  для рассматриваемых композитов варьируются в пределах 3,94–8,77 ГПа, что существенно ниже их номинального значения 180 ГПа [9].

На рис. 1 приведено сравнение величин  $\varphi_n^{\text{эф}}$ , определенных согласно уравнениям (1) и (6), которое показало их хорошее соответствие. В отличие от микромеханических моделей (уравнение (1)), предложенная трактовка эффективного содержания наполнителя проста и физически ясна – при фиксированном номинальном объемном содержании наполнителя величина  $\varphi_n^{\text{эф}}$  является функцией только степени дисперсности наполнителя и линейно растет по мере ее повышения.

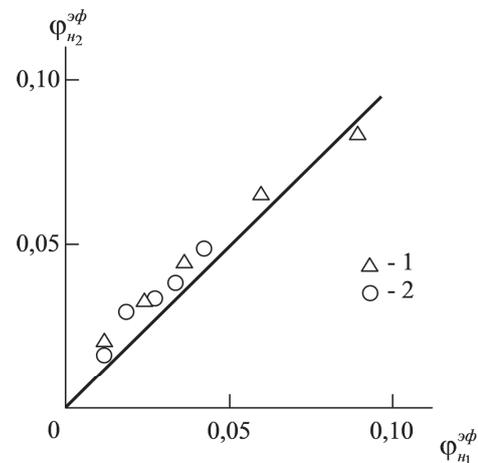


Рис. 1. Сравнение величин эффективного объемного содержания наполнителя  $\varphi_n^{\text{эф}}$ , рассчитанных согласно уравнениям (1)  $\varphi_n^{\text{эф}}$  и (6)  $\varphi_n^{\text{эф}}$  для композитов ПА-6/П (1) и ПА-6/Д (2).

Отметим, что величина  $\eta_d$  может быть определена альтернативным способом согласно уравнению [14]:

$$\eta_d = \frac{D_f}{\varphi_n^{1/2}}. \quad (15)$$

На рис. 2 приведено сравнение зависимостей  $E_k/E_M(\varphi_n)$ , полученных экспериментально и рассчитанных согласно уравнениям (5) и (15), которое показало их хорошее соответствие (среднее расхождение теории и эксперимента составляет 2,5%). Это соответствие подтверждает базовый постулат перколяционной концепции усиления полимерных композитов – при фиксированном номинальном содержании наполнителя  $\varphi_n$  степень усиления определяется только структурой частиц (агрегатов частиц) наполнителя, физически строго характеризуемой размерностью  $D_f$  [15].

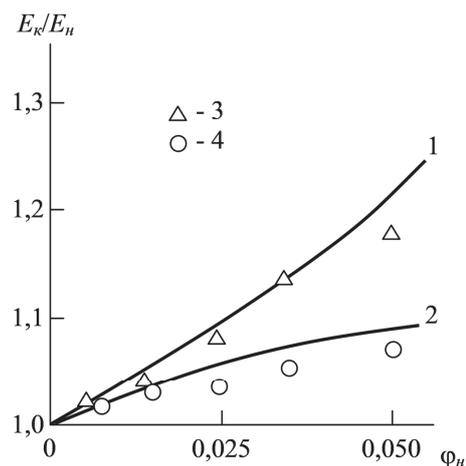


Рис. 2. Сравнение зависимостей степени усиления  $E_k/E_M$  от номинального объемного содержания наполнителя  $\varphi_n$ , полученных согласно уравнениям (5), (15) (1, 2) и экспериментально (3, 4) для композитов ПА-6/П (1, 3) и ПА-6/Д (2, 4).

В заключение отметим один методологический аспект. Был выполнен расчет величины  $\varphi_n^{\text{эф}}$  согласно уравнению (1) с использованием номинальной величины  $E_{\text{нап}} = 180$  ГПа [9]. Эта оценка показала, что применение  $E_{\text{нап}}$  снижает величину  $\varphi_n^{\text{эф}}$  примерно на 17%, т.е. такая замена вносит существенную погрешность.

#### Выводы

Полученные в настоящей работе результаты продемонстрировали, что при фиксированном номинальном объемном содержании

наполнителя его эффективная величина определяется только степенью дисперсности наполнителя в полимерной матрице композита или, альтернативно, структурой частиц (агрегатов частиц) наполнителя, физически строго характеризующей их фрактальной размерностью. Расчет согласно предложенной трактовке и в рамках микромеханических моделей дает эквивалентные результаты. Использование реальной (эффективной) величины модуля упругости наполнителя снижает погрешность теоретических расчетов. Степень дисперсности наполнителя является функцией структуры его агрегатов и номинального объемного содержания наполнителя.

### Литература

1. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites // *J. Mater. Sci.* 1990. V. 25, N12. P. 4933–4942. DOI:10.1007/BF00580110.
2. Симонов-Емельянов И.Д. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. СПб.: Профессия. 2023. 280 с.
3. Дики Р. Вязкоупругие свойства гетерогенных полимерных композиций с дисперсными частицами // В кн.: Промышленные полимерные композиционные материалы / Ред. Бабаевский П.Г. М.: Химия. 1980. С. 147–179.
4. Козлов Г.В., Долбин И.В. Особенности процесса агрегации наполнителя в нанокompозитах полимер-углеродные нанотрубки // *Прикладная механика и техническая физика.* 2020. Т. 61, N2. С. 125–129. DOI: 10.15372/PMTF20200212
5. Точиев Дж.С., Долбин И.В., Сапаев Х.Х. Влияние внутри- и межфазовых взаимодействий на прочность композитов на основе полиамида-6 // *Пластические массы.* 2023. №9–10. С. 9–11. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-9-11
6. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС. 1994. 153 с.
7. Šupova M., Martynkova G.S., Varabaszova K. Effect of nanofiller dispersion in polymer matrices: a review // *Sci. Advanced Mater.* 2011. V. 3, N1. P. 1–25. DOI: 10.1166/sam.2011.1136.
8. Jeong W., Kessler M.R. Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites // *Chem. Mater.* 2008. V. 20, N22. P. 7060–7068. DOI: 10.1021/cm8020947.
9. Fornes T.D., Paul D.R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories // *Polymer.* 2003. V. 44, N17. P. 4993–5013. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00471-3.
10. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во Министерства Обороны СССР. 1991. 404 с.
11. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянстрасатом. 2008. 363 с.
12. 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, N23. P. 8556–8561. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.10.014.
13. 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. DOI: 10.1007/s11182-019-01692-1.
14. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние аффинности компонентов структуры нанокompозитов полимер/графен на их свойства // *Поверхность, Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2022. N1. С. 58–62. DOI: 10.31857/S1028096022010083.
15. 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.