

Научная статья
УДК 678.742.2
DOI: 10.55196/2411-3492-2022-1-35-98-104

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Заира Муссавна Жирикова^{✉1}, Владимир Закиевич Алоев²

^{1,2}Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет имени В.М. Кокова,
пр. Ленина, 1в, Нальчик, Россия, 360030

^{✉1}zaira.dumaeva@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5268-5545>

²aloev56@list.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5080-4133>

Аннотация. Статья посвящена актуальной на сегодняшний день проблеме создания композитных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Эффективным способом решения этой проблемы является полимеризационное наполнение полимерного материала дисперсными наполнителями, т.е. введение наполнителя в процессе синтеза полимера. Отмечено, что определяющую роль при этом играет межфазное взаимодействие наполнителя и полимера. В качестве объекта исследования использован сверхмолекулярный полиэтилен, а наполнителем – дисперсные частицы алюминия и боксита. Структурными и механическими методами исследовано влияние степени наполнения на модуль упругости и степень кристалличности сверхмолекулярного полиэтилена.

Эффективность наполнения для исследованных композитов на основе сверхмолекулярного полиэтилена оценивалось в работе с помощью коэффициента эффективности модуля упругости. Получено, что коэффициент эффективности модуля упругости гораздо выше в случае низкомолекулярного наполнителя (боксита). Это указывает на неприменимость классических моделей для описания поведения таких материалов. Результаты проведенных исследований показывают, что величина коэффициента эффективности модуля упругости определяется структурой, полученной в процессе твердофазной экстракции, а именно степенью ориентации, что является характерным для ориентированных полимерных материалов и прочностью межфазных границ между полимером и наполнителем, что является специфическим фактором для дисперсно-наполненных полимерных композитов.

Ключевые слова: полиэтилен, композит, модуль упругости, коэффициент эффективности, дисперсный наполнитель, степень кристалличности, степень вытяжки

Для цитирования. Жирикова З.М., Алоев В.З. Взаимосвязь структурных характеристик и модуля упругости дисперсно-наполненных полимерных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Известия Кабардино-Балкарского государственного аграрного университета им. В.М. Кокова. 2022. 1(35). С. 98–104. DOI: 10.55196/2411-3492-2022-1-35-98-104

Research Article

RELATIONSHIP OF STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND MODULUS OF ELASTICITY OF DISPERSED-FILLED POLYMER COMPOSITES BASED ON ULTRA-HIGH MOLECULAR POLYETHYLENE

Zaira M. Zhirikova^{✉1}, Vladimir Z. Alov²

^{1,2}Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokov, Lenin Avenue, 1v,
Nalchik, Russia, 360030

^{✉1}zaira.dumaeva@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5268-5545>

²aloev56@list.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5080-4133>

Abstract. The article is devoted to the current problem of creating composite materials with improved performance characteristics. An effective way to solve this problem is to polymerize the polymer material with disperse fillers, i.e. to introduce the filler during polymer synthesis. It is noted that the interfacial interaction of filler and polymer plays a decisive role in this. The object of the study is supermolecular polyethylene, and the filler is dispersed particles of aluminium and bauxite. Structural and mechanical methods investigated the effect of the degree of filling on the modulus of elasticity and the degree of crystal personality of supermolecular polyethylene.

The filling efficiency for the tested supermolecular polyethylene composites was evaluated in operation using the efficiency factor of the modulus. It is obtained that the coefficient of efficiency of the elastic modulus is much higher in the case of a low molecular weight filler (bauxite). This indicates that classic models are not applicable to describe the behavior of such materials. The results of the studies show that the value of the coefficient of efficiency of the modulus of elasticity is determined by the structure obtained during solid-phase extrusion, namely, the degree of orientation that is characteristic of oriented polymer materials and the strength of the phase boundaries between the polymer and the filler, which is a specific factor for dispersed-filled polymer composites.

Keywords: polyethylene, composite, modulus of elasticity, efficiency factor, dispersed filler, degree of crystallinity, degree of drawing

For citation. Zhirikova Z.M., Alov V.Z. Relationship of structural characteristics and modulus of elasticity of dispersed-filled polymer composites based on ultra-high molecular polyethylene. *Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta im. V.M. Kokova* [Izvestiya of Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokov]. 2022;1(35):98–104. (In Russ.). DOI: 10.55196/2411-3492-2022-1-35-98-104

Введение. В настоящее время перспективным методом повышения качества полимеров, применяемых в наиболее инновационных областях промышленности, является наполнение их дисперсными наполнителями. Наряду с традиционными способами наполнения, немаловажное значение имеет метод полимеризационного наполнения, т.е. введение дисперсного наполнителя на стадии синтеза полимера.

Одним из важных факторов, определяющих механические свойства полимерных композитов, является межфазное взаимодействие наполнителя и полимера.

Как показано в работах [1, 2] высокий уровень межфазной адгезии в дисперсно-наполненных композитах приводит к повышению их жесткости, которая характеризуется величиной модуля упругости.

Цель исследования. Целью настоящей работы является исследование структурных факторов, влияющих на коэффициент эффективности модуля упругости полимеризационно-наполненных композитов.

Материалы, методы и объекты исследования. В качестве матричного полимера использован сверхвысокомолекулярный по-

лиэтилен (СВМПЭ) с молекулярной массой $\sim 1,5 \times 10^6$, а дисперсным наполнителем – Al и боксит. Размер частиц наполнителя составлял ~ 10 мкм, содержание (по массе) – соответственно 70 и 45%.

Образцы для испытаний получали методом твердофазной экструзии по той же схеме, что и в работе [3], при температуре 393 К. Экструзионную степень вытяжки λ изменяли за счет использования фильер различного диаметра и рассчитывали по формуле: $\lambda = d_3^2/d_\phi^2$, где d_3, d_ϕ – соответственно, диаметры заготовки и калибрующего пояска фильеры. Методика расчета молекулярной степени вытяжки $\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}}$, скорректированной на наличие наполнителя, приведена в работе [4].

Механические свойства изучали при трехточечном изгибе на образцах цилиндрической формы диаметром 4,5 мм с базовой длиной 30 мм. Испытания выполняли при температуре 293 К и скорости ползуна 5 мм/мин, что соответствовало максимальной скорости деформации $\sim 2,5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Рентгеноструктурные исследования выполняли на приборе ДРОН-3 по методу Брэгга-Брентано в интервале углов $2\theta = 10-28^\circ$. Ис-

пользовали медное излучение, фильтрованное никелевым фильтром. Для коррекции положения рентгеновских линий съемки проводили с использованием эталона из порошка никеля. Рентгенографическую степень кристалличности K определяли по отношению площадей, занимаемых пиками и аморфным гало на кривой рентгеновского рассеяния с последующим уточнением по методике [5]. Размер кристаллитов L_{200} определяли по формуле Шеррера, а большой период L – по данным малоугловой рентгенографии [5]. Для исключения влияния текстуры измерения на экструдатах выполняли после их измельчения.

Результаты исследования. Как известно [1], одной из основных задач, решаемой при

введении наполнителей в полимерные матрицы, является повышение их жесткости, характеризуемой величиной модуля упругости. Эффективность наполнения для композитов можно оценить с помощью коэффициента эффективности модуля упругости K_E , который определяется из уравнения [6]:

$$K_E = \frac{E_k - E_m(1 - \varphi_n)}{E_n \varphi_n}, \quad (1)$$

где:

E_k , E_m и E_n – модули упругости композита, полимерной матрицы и наполнителя, соответственно;

φ_n – объемное содержание наполнителя.

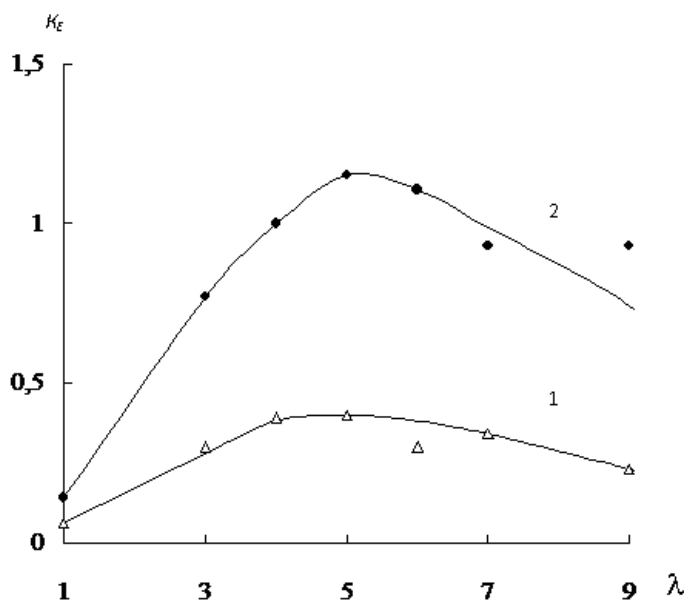


Рисунок 1. Зависимости коэффициента эффективности модуля K_E от экструзионной степени вытяжки λ для композитов СВМПЭ-А1 (1) и СВМПЭ-боксит (2)

Figure 1. Dependence of efficiency factor of K_E module on extrusion degree of drawing λ for composites UMWPE-Al (1) and UMWPE-bauxite (2)

На рисунке 1 приведены зависимости $K_E(\lambda)$ для композитов СВМПЭ-А1 и СВМПЭ-боксит. Расчет K_E был выполнен при следующих значениях, входящих в уравнение (1) параметров: $E_m = 0,64$ ГПа [3], $E_n = 50$ ГПа для А1 и $E_n = 22$ ГПа для боксита [7].

Обращают на себя внимание высокие абсолютные значения K_E , особенно для СВМПЭ-боксит. Для сравнения укажем, что для композитов нейлон-кевлар при аналогичных величинах φ_n величина $K_E \cong 0,25$ [6].

Отметим несколько особенностей, приведенных на рисунке 1 графиков. Во-первых, величина K_E для композитов СВМПЭ-боксит значительно выше, чем для СВМПЭ-А1. Из уравнения (1) следует, что это различие в основном обусловлено различием модуля упругости E_n используемых наполнителей. Несмотря на то, что А1 примерно в 2,5 раза жестче боксита, модули упругости рассматриваемых композитов примерно равны: в интервале $\lambda = 3 \div 9$ $E_k = 3,94 \div 5,63$ ГПа для

СВМПЭ – Al и $E_k = 4,10 \div 5,97$ ГПа для СВМПЭ-боксит. Это обстоятельство указывает на неприменимость классических механических моделей «жестких включений в жесткой матрице», в которых модуль упругости композита E_k должен расти с повышением модуля упругости наполнителя E_n (подобных моделям Хашина, Штрикмана и т.п.) [8], для описания модуля упругости рассматриваемых композитов. В то же время из уравнения (1) следует, что для каждого композита величина K_E определяется вариацией E_k , поскольку значения E_m , E_n и φ_n постоянны. Это обстоятельство, а также симбатность зависимостей $K_E(\lambda)$ (рис. 1) и $E_k(\lambda)$ [9], предполагают, что вариацию и K_E , и E_k с λ контролируют одни и те же параметры, а именно, степень молекулярной ориентации,

характеризуемая величиной $\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}}$ [2, 8], и прочность межфазных границ полимер-наполнитель [9]. Разрушение межфазных границ в процессе экструзии определяет появление полостей на этих границах и соответственное снижение E_k [9]. Учесть этот фактор можно следующим образом. В работе [10] приведено следующее уравнение, позволяющее определить долю полостей C_V :

$$E_k / E_k^T = (1 - 2C_V), \quad (2)$$

где:

E_k^T – теоретический модуль упругости соответствующего композита, не содержащего полостей. Величина E_k^T может быть получена либо теоретически [4, 11], либо экстраполяцией графика $E_k(\lambda)$ для $\lambda \leq 5$ [9].

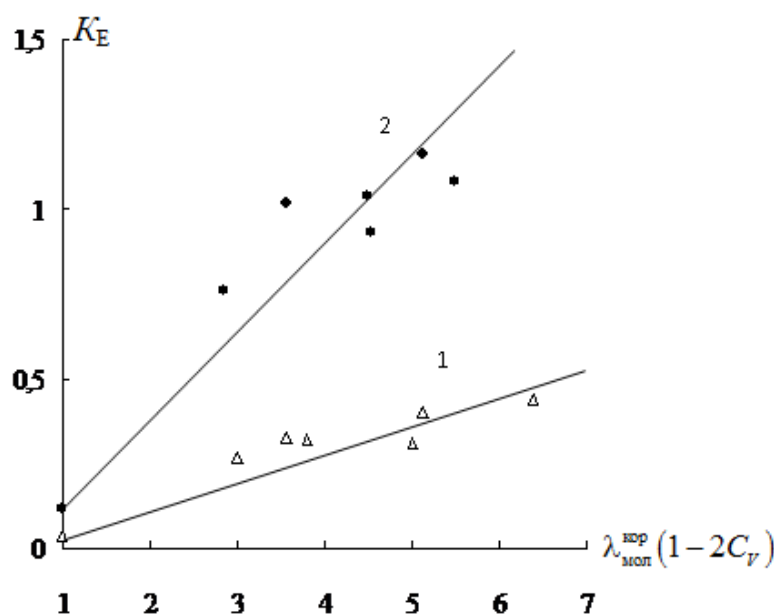


Рисунок 2. Зависимости коэффициента эффективности модуля K_E от величины комплексного параметра $\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}}(1 - 2C_V)$ для композитов СВМПЭ-Al (1) и СВМПЭ-боксит (2)

Figure 2. Dependence of efficiency factor of K_E module on value of complex parameter for composites UMWPE-Al (1) and UMWPE-bauxite

На рисунке 2 приведены зависимости K_E от величины комплексного параметра $\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}}(1 - 2C_V)$, соответствующие изложенной выше трактовке. Как можно видеть, для обоих рассматриваемых композитов получены линейные зависимости, подтверждающие корректность предложенного подхода.

Для описания вариации K_E с λ может быть использована альтернативная структурная модель, предполагающая, что величина E_k определяется долей непрерывной кристаллической фазы $\varphi_{\text{нр}}$ [12]. В рамках этой модели можно рассчитать вероятность q того, что цепь из кристаллической фазы пересечет разупорядо-

ченную область и войдет в соседнюю ламель. Величину q можно определить так [12]:

$$q = \frac{L_{200} - L}{L_{200} + L}. \quad (3)$$

Затем можно рассчитать долю непрерывной кристаллической фазы $\varphi_{\text{нр}}$ [12]:

$$\varphi_{\text{нр}} = Kq(2 - q). \quad (4)$$

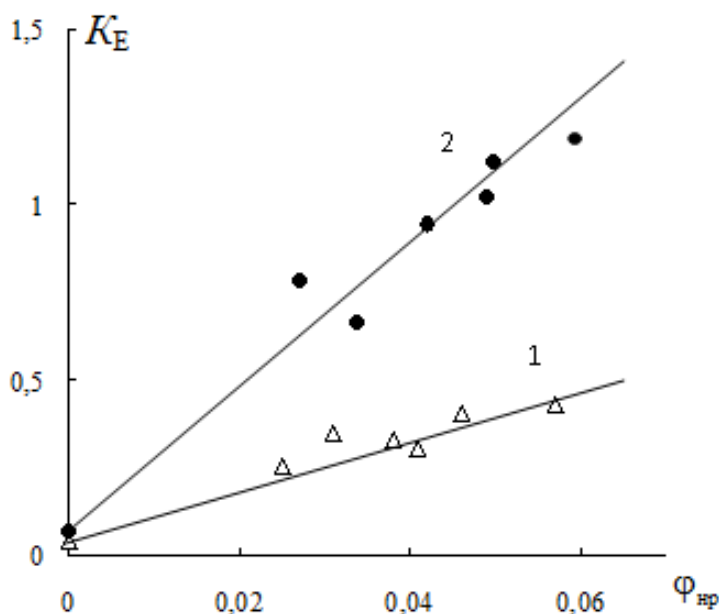


Рисунок 3. Зависимости коэффициента эффективности модуля K_E от доли непрерывной кристаллической фазы $\varphi_{\text{нр}}$ для композитов СВМПЭ-А1 (1) и СВМПЭ-боксит (2)
Figure 3. Dependence of efficiency factor of K_E module on fraction of continuous crystal phase $\varphi_{\text{нр}}$ for composites UMWPE-Al (1) and UMWPE-bauxite (2)

На рисунке 3 приведена зависимость K_E от величины $\varphi_{\text{нр}}$ для композитов СВМПЭ-А1 и СВМПЭ-боксит. Как следует из приведенных графиков, вновь получены линейные зависимости $K_E(\varphi_{\text{нр}})$, т.е., коэффициент эффективности модуля упругости тем выше, чем больше доля непрерывной кристаллической фазы.

Выводы. Полученные выше результаты позволяют сделать следующие выводы. Коэффициент эффективности модуля упругости для композитов, полученных твердофазной экструзией, гораздо выше в случае низко-

дульного наполнителя. Это указывает на неприменимость классических механических моделей для описания поведения таких материалов. Величина коэффициента эффективности модуля упругости определяется структурой, полученной в процессе твердофазной экструзии, а именно, степенью молекулярной ориентации, что является характерным для ориентированных полимерных материалов, и прочностью (целостностью) межфазных границ полимер-наполнитель, что является специфическим фактором для дисперсно-наполненных полимерных композитов.

Список источников литературы

1. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия. 1991. 259 с.
2. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянс-транспром, 2008.
3. Белошенко В.А., Гринев В.Г., Кузнецов Э.Н. и др. Твердофазная экструзия композиций на основе полиэтилена // Физика и техника высоких давлений. 1994. Т. 4. № 1. С. 91–94.

4. Белошенко В.А., Козлов Г.В., Слободина В.Г. и др. Термоусадка экструдатов сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полимеризационно наполненных композиций на его основе // *Высокомолекулярные соединения. Б.* 1995. Т. 37. № 6. С. 1089–1092.
5. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 242 с.
6. Yu Z., Ait-Kadi A., Brisson J. Nylon/Kevlar composites. 1. Mechanical properties // *Polymer Engng. Sci.* 1991. V. 31. No. 16. P. 1222–1227.
7. Энциклопедия полимеров. Т. 1. Ред. Каргин В.А. М.: Советская энциклопедия. 1972. 1223 с.
8. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites // *J.Mater. Sci.* 1990. V. 25. No. 12. P. 4933–4942.
9. Beloshenko V.A., Kozlov G.V., Varyukhin V.N. et al. Properties of ultra-high-molecular polyethylene and related polymerization-filled composites produced by solid-state extrusion // *Acta Polymerica.* 1997. V. 48. No. 5-6. P. 181–192.
10. Sumita M., Ookuma T., Miyasaka K. et al. Effect of ultra fine particles on the elastic properties of oriented polypropylene composites // *J. Mater. Sci.* 1982. V. 17. No. 11. P. 2869–2877.
11. Козлов Г.В., Газаев М.А., Белошенко В.А. и др. Взаимосвязь молекулярных характеристик и степени молекулярной вытяжки для ориентированного полиэтилена и композиций на его основе // *Украинский физический журнал.* 1995. Т. 40. № 8. С. 883–886.
12. Капаччио Дж., Гибсон А.Г., Уорд И.М. Вытяжка и гидростатическая экструзия сверхвысокомолекулярных полимеров. В кн.: *Сверхвысокомолекулярные полимеры.* Ред. Чиферри А., Уорд И. Л.: Химия. 1983. С. 12–62.

References

1. Lipatov Yu.S. *Fiziko-khimicheskie osnovy napolneniya polimerov.* М.: Khimiya. 1991. 259 p. (In Russ.)
2. Kozlov G.V., Yanovskiy Yu.G., Karnet Yu.N. *Struktura i svoystva dispersno-napolnennykh polimernykh kompozitov: fraktal'nyy analiz.* [Structure and properties of particulate-filled polymer composites: fractal analysis]. М.: Al'yans-transprom, 2008. (In Russ.)
3. Beloshenko V.A., Grinev V.G., Kuznetsov E.N. et al. Solid state extrusion of compositions based on polyethylene. *Fizika i tekhnika vysokikh davleniy.* [Physics and high pressure technology]. 1994;4(1):91–94. (In Russ.)
4. Beloshenko V.A., Kozlov G.V., Slobodina V.G. et al. Heat shrinkage of extrudates of ultra-high molecular weight polyethylene and polymerization-filled compositions based on it. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. B.* [High-molecular compounds. *Vysokomolek. soed. B.*]. 1995;37(6):1089–1092. (In Russ.)
5. Martynov M.A., Vylegzhanina K.A. *Rentgenografiya polimerov* [Radiography of polymers]. Л.: Khimiya. 1972. 242 p. (In Russ.)
6. Yu Z., Ait-Kadi A., Brisson J. Nylon/Kevlar composites. 1. Mechanical properties. *Polymer Engng. Sci.* 1991;31(16):1222–1227.
7. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of polymers]. Vol. 1. Ed. Kargin V.A. М.: Sovetskaya entsiklopediya. 1972. 1223 p. (In Russ.)
8. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites. *J.Mater. Sci.* 1990;25(12):4933–4942.
9. Beloshenko V.A., Kozlov G.V., Varyukhin V.N. et al. Properties of ultra-high-molecular polyethylene and related polymerization-filled composites produced by solid-state extrusion. *Acta Polymerica.* 1997;48(5-6):181–192.
10. Sumita M., Ookuma T., Miyasaka K. et al. Effect of ultra fine particles on the elastic properties of oriented polypropylene composites. *J. Mater. Sci.* 1982;17(11):2869–2877.
11. Kozlov G.V., Gazaev M.A., Beloshenko V.A. et al. Relationship between molecular characteristics and the degree of molecular stretching for oriented polyethylene and compositions based on it. *Ukrainskiy fizicheskiy zhurnal.* [Ukrainian Physics Journal]. 1995;40(8):883–886. (In Russ.)

12. Kapachchio Dzh., Gibson A.G., Uord I.M. *Vytyazhka i gidrostaticheskaya ekstruziya sverhvyssokomodul'nyh polimerov* [Stretching and hydrostatic extrusion of ultra-high modulus polymers]. In book: *Vytyazhka i gidrostaticheskaya ekstruziya sverhvyssokomodul'nyh polimerov* [Ultra High Modulus Polymers]. Eds. Chiferri A., Uord I. L.: Khimiya. 1983. P. 12–62.

Сведения об авторах

Жирикова Заира Муссавна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры технической механики и физики, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет имени В.М. Кокова», SPIN-код: 4378-8131, Author ID: 742730, Scopus Author ID: 55558043600, Researcher ID: AAF-3690-2022

Алоев Владимир Закиевич – доктор химических наук, профессор кафедры технической механики и физики, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет имени В.М. Кокова», SPIN-код: 4533-8035, Author ID: 258589, Scopus Author ID: 6505993830, Researcher ID: AAF-3822-2022

Information about the authors

Zaira M. Zhirikova – Candidate of Physic-Mathematical Sciences, associate professor at the department of Technical mechanics and physics, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokov», SPIN-код: 4378-8131, Author ID: 742730, Scopus Author ID: 55558043600, Researcher ID: AAF-3690-2022

Vladimir Z. Aloev – Doctor of Chemical Sciences, professor in the chair of Technical mechanics and physics, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokov», SPIN-код: 4533-8035, Author ID: 258589, Scopus Author ID: 6505993830, Researcher ID: AAF-3822-2022

Авторский вклад. Все авторы принимали непосредственное участие в планировании, выполнении и анализе данного исследования. Все авторы настоящей статьи ознакомились и одобрили представленный окончательный вариант.

Author's contribution. All authors were directly involved into the planning, execution and analysis of this study. All authors of this article have read and approved the submitted final version.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 10.02.2022; одобрена после рецензирования 01.03.2022; принята к публикации 04.03.2022.

The article was submitted 10.02.2022; approved after reviewing 01.03.2022; accepted for publication 04.03.2022.