



Расчет составов дисперсных наполненных полимерных композиционных материалов с разной структурой

Ч.Н. Нгуен, М.В. Саньярова[@], И.Д. Симонов-Емельянов

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: sanyarova.minzalya@mail.ru

Цели. Цель работы – предоставить расчеты по составам дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с разными наполнителями и структурами, а также показать существенные различия при выражении состава в массовых и объемных единицах.

Методы. В работе приведены расчеты составов в массовых и объемных единицах для различных видов структур дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов согласно их классификации: разбавленные, низконаполненные, средненаполненные и высоконаполненные системы.

Результаты. Для расчетов использованы наполнители с плотностью от 0.00129 (воздух) до 22.0 г/см³ (осмий) и полимерные матрицы с плотностью от 0.8 до 1.5 г/см³, которые охватывают практически все известные наполнители и полимерные матрицы, используемые для создания ДНПКМ. Представлены обобщенные зависимости содержания наполнителей от отношения плотности наполнителя к плотности полимерной матрицы для ДНПКМ с разными видами дисперсной структуры. Показано, что для описания разных видов структур ДНПКМ – разбавленные, низконаполненные, средненаполненные и высоконаполненные – необходимо в расчетах использовать только объемные соотношения компонентов. Составы, представленные в массовых единицах, не описывают построение структур ДНПКМ, так как при одном составе в объемных единицах можно получить для разных наполнителей разное соотношение компонентов.

Выводы. Зависимости свойств ДНПКМ следует представлять в координатах свойство-содержание дисперсной фазы только в объемных единицах (об. % или об. д.), так как структура определяет свойства. Составы, представленные в массовых единицах, необходимы для получения навесок при получении ДНПКМ. Приведены формулы для расчета и перевода составов ДНПКМ из объемных в массовые единицы и наоборот.

Ключевые слова: полимеры, наполнители, дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы, структура, свойства.

Для цитирования: Нгуен Ч.Н., Саньярова М.В., Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов дисперсных наполненных полимерных композиционных материалов с разной структурой. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(1):62-66. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-1-62-66>

Calculating the composition of dispersion-filled polymer composite materials of various structures

Chong N. Nguyen, Minzalya V. Sanyarova[@], Igor D. Simonov-Emel'yanov

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author, e-mail: sanyarova.minzalya@mail.ru

Objectives. The aim is to calculate the composition of dispersion-filled polymer composite materials with different fillers and structures and to highlight differences in the expression of said composition in mass and volume units.

Methods. The paper presents the calculation of compositions in mass and volume units for various types of structures comprising dispersion-filled polymer composite materials according to their classification: diluted, low-filled, medium-filled, and highly-filled systems.

Results. For calculations, we used fillers with densities ranging from 0.00129 (air) to 22.0 g/cm³ (osmium) and polymer matrices with densities between 0.8 g/cm³ and 1.5 g/cm³, which represent almost all known fillers and polymer matrices used to create dispersion-filled polymer composite materials. The general dependences of the filler content on the ratio of the filler density to the density of the polymer matrix for dispersion-filled polymer composite materials with different types of dispersed structures are presented. It is shown that to describe structures comprising different types of dispersion-filled polymer composite materials (diluted, low-filled, medium-filled, and highly-filled) it is necessary to use only the volume ratios of components in the calculations. Compositions presented in mass units do not describe the construction of dispersion-filled polymer composite material structures because using the same composition in volume units, different ratios of components can be obtained for different fillers.

Conclusions. The dependences of the properties of dispersion-filled polymer composite materials should be represented in the coordinates of the property – content of the dispersed phase only in volume units (vol % or vol. fract.) because the structure determines the properties. Compositions presented in mass units are necessary for receiving batches upon receipt of dispersion-filled polymer composite materials. Formulas are given for calculating and converting dispersion-filled polymer composite material compositions from bulk to mass units, and vice versa.

Keywords: polymers, fillers, dispersion-filled polymer composite materials, structure, properties.

For citation: Nguyen Ch.N., Sanyarova M.V., Simonov-Emel'yanov I.D. Calculating the composition of dispersion-filled polymer composite materials of various structures. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(1):62-66 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-1-62-66>

Проектирование, расчет составов и определение содержания исходных компонентов в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах (ДНПКМ) с разной структурой технологии, как правило, выполняют в массовых единицах (масс. д. или масс. %) [1–5]. Массовые единицы указывают на присутствие в ДНПКМ и навесках исходных компонентов, но не отражают построение различных видов дисперсных структур, которые согласно классификации делятся на: разбавленные (РС), низконаполненные (ННС), средненаполненные (СНС) и высоконаполненные системы (ВНС) [6].

Анализ научно-технической литературы показал, что авторы многочисленных статей, рассуждая о структуре и свойствах ДНПКМ, приводят данные и зависимости свойств от содержания дисперсной фазы чаще всего в массовых единицах.

Тезис полимерного материаловедения о том, что структура определяет свойства, остается единственным но верным. Однако структуру ДНПКМ и ее пара-

метры можно описать только в объемных единицах (об. д. или об. %), так как при использовании массовых единиц следует учитывать соотношение плотностей исходных компонентов в дисперсной системе. Поэтому при постоянной объемной доле (φ_v , об. д.), например, 0.16 об. д., дисперсной фазы наполнителя с разной плотностью частиц (от 0.00129 до 22.0 г/см³) в ДНПКМ, ее массовая доля будет изменяться от 0.0007 до 0.96 масс. д. при постоянной плотности полимерной матрицы [7]. Расчеты были выполнены для наполнителей с плотностью от 0.00129 (воздух) до 22.0 г/см³ (осмий), что практически охватывает все известные наполнители для полимерных композиционных материалов.

На рис. 1 приведены зависимости содержания дисперсной фазы в ДНПКМ, выраженной в массовых долях, при разных плотностях полимерной матрицы (0.8–1.5 г/см³) и постоянном значении содержания наполнителя в объемных долях (0.16 об. д.) от плотности наполнителя.

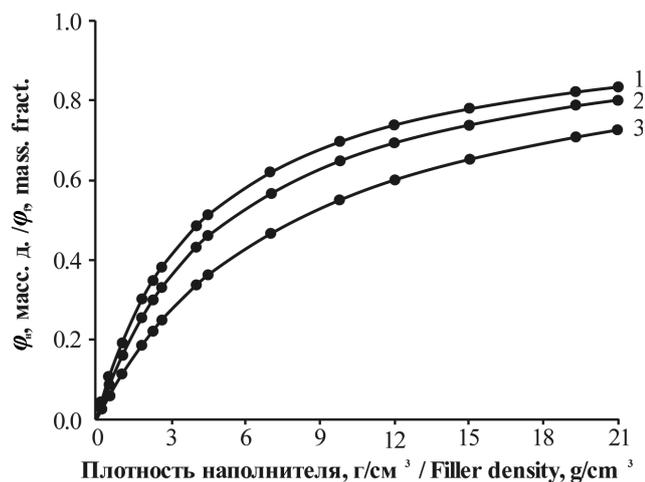


Рис. 1. Зависимость содержания наполнителя φ_n в массовых долях (масс. д.) в ДНПКМ с плотностью полимерной матрицы $\rho_n = 0.8 \text{ г/см}^3$ (1), 1.0 г/см^3 (2), 1.5 г/см^3 (3) при постоянном объемном содержании $\varphi_n = 0.16$ об. д. от плотности наполнителя.

Fig. 1. Dependence of filler content φ_f in mass fractions (mass fract.) in DFPCM with a polymer matrix density of $\rho_p = 0.8 \text{ g/cm}^3$ (1), 1.0 g/cm^3 (2), 1.5 g/cm^3 (3) at constant volumetric content $\varphi_f = 0.16$ vol. fract. on the density of filler.

Приведенные данные показывают, что при постоянных параметрах структуры ($\varphi_n = 0.16$ об. д.) состав ДНПКМ, выраженный в массовых единицах (масс. д.), определяется значением истинной плотности наполнителя и матрицы и изменяется от 0.0007 до 0.96 масс. д.

В обобщенном виде приведенную на рис. 1 зависимость можно представить в координатах от отношения плотностей наполнителя к полимерной матрице. В этом случае получают одну кривую, которая не зависит от плотности полимерной матрицы, а для определения содержания дисперсной фазы в массовых единицах при постоянной объемной доле (0.16 об. д.) вначале следует рассчитать отношение плотностей ρ_n / ρ_n для конкретного ДНПКМ (рис. 2).

На этом примере убедительно показано, что параметры структуры ДНПКМ можно корректно описать только в объемных единицах (об. д. или об. %). В этом случае они не зависят от плотности дисперсного наполнителя и полимерной матрицы, что позволяет сравнивать результаты для наполненных систем с разными наполнителями и матрицами.

Таким образом, проектировать составы ДНПКМ с комплексом заданных свойств и представлять зависимости следует только в объемных единицах (об. д. или об. %), как показано в работе [7].

Пересчитать составы ДНПКМ с массовых единиц ($\varphi_{\text{масс,н}}$) на объемные ($\varphi_{\text{об,н}}$) и наоборот можно для двухфазной системы (наполнитель + полимерная матрица) по следующим соотношениям [6]:

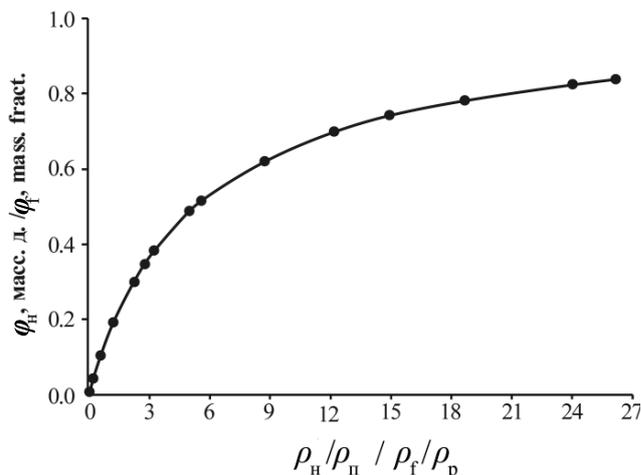


Рис. 2. Зависимость содержания наполнителя φ_n в массовых долях (масс. д.) в ДНПКМ при постоянном объемном содержании $\varphi_n = 0.16$ об. д. от отношения плотности наполнителя к плотности полимерной матрицы.

Fig. 2. Dependence of filler content φ_f in mass fractions (mass fract.) in a DFPCM on the density ratio of the filler to the polymer matrix at constant volumetric content $\varphi_f = 0.16$ vol. fract.

$$\varphi_{\text{об,н}} = \frac{\left(\frac{\rho_n}{\rho_n}\right)}{\left(\frac{1}{\varphi_{\text{масс,н}}}\right) + \left(\frac{\rho_n}{\rho_n}\right) - 1}, \text{ об. д.} \quad (1)$$

$$\varphi_{\text{масс,н}} = \frac{\varphi_{\text{об,н}}}{\varphi_{\text{об,н}} \left(1 - \frac{\rho_n}{\rho_n}\right) + \frac{\rho_n}{\rho_n}}, \text{ масс. д.} \quad (2)$$

Содержание дисперсного наполнителя выбирают согласно классификации дисперсных систем по структурному принципу [6], значениям параметров решеток (координационное число Z и коэффициент плотности упаковки $k_{\text{уп}}$) и обобщенного параметра структуры θ (доля полимерной матрицы для формирования прослоек между дисперсными частицами).

Согласно классификации ДНПКМ по структурному принципу, они делятся на РС, ННС, СНС и ВНС. Обобщенный параметр θ (доля полимерной матрицы в ДНПКМ для формирования полимерной прослойки между дисперсными частицами наполнителя) является основой для классификации всех ДНПКМ по структурному принципу: РС – разбавленные системы – $1.0 \geq \theta \geq 0.90$ об. д.; ННС – низконаполненные системы – $0.90 \geq \theta \geq 0.75$ об. д.; СНС – средненаполненные системы – $0.75 \geq \theta \geq 0.20$ об. д.; СНС-1 – $0.75 \geq \theta \geq 0.45$ об. д. (до предела текучести) и СНС-2 – $0.45 \geq \theta \geq 0.20$ об. д. (после предела

текучести); и ВНС – высоконаполненные системы – $0.20 \geq \theta \geq 0.0$ об. д.

Обобщенный параметр структуры θ рассчитывают при известном значении максимальной упаковки дисперсного наполнителя (φ_m) и разном содержании наполнителя по формуле [6]:

$$\theta = \frac{(\varphi_m - f^3 \varphi_{об,н})}{\varphi_m}, \quad (3)$$

где $\varphi_{об,н}$ – объемное содержание дисперсного наполнителя; $f^3 = \left(1 + \frac{2\delta}{d}\right)$ – коэффициент, учитывающий отношение толщины граничного слоя (δ) к диаметру (d) дисперсной частицы.

При толщинах граничного слоя δ от 50 до 500 нм в ДНПКМ и для дисперсных частиц с диаметром более 10 мкм для расчета содержания наполнителя можно использовать упрощенную формулу [6]:

$$\theta = \frac{(\varphi_m - \varphi_{об,н})}{\varphi_m}. \quad (4)$$

По полученным значениям обобщенного параметра θ для каждого вида структуры ДНПКМ (РС, ННС, СНС и ВНС) определяют содержание дисперсного наполнителя и соответственно состав полимерного материала.

В качестве примера ниже приведены расчеты по содержанию дисперсного наполнителя в объемных единицах при значении $\varphi_m = 0.64$ для различных дисперсных систем, согласно их классификации: разбавленные системы – 0.076 об. д., низконаполненные – 0.16 об. д., средненаполненные (для СНС-1 – 0.255 об. д. и СНС-2 – 0.34 об. д.) и высоконаполненные – 0.52 и 0.64 об. д.

Для ДНПКМ разных структур можно построить обобщенные зависимости содержания дисперсного наполнителя в массовых единицах при разных постоянных значениях содержания наполнителя в объемных единицах, которые определяют построение дисперсий различных видов структур (РС, ННС, СНС и ВНС).

На рис. 3 приведены зависимости $\varphi_{масс,н}$ в ДНПКМ при постоянных значениях $\varphi_{об,н}$, характерных для разных видов структур, от отношения плотностей наполнителя к полимерной матрице.

Для дисперсных наполнителей с разными значениями параметра φ_m определяют из формул (1) и (2) содержание наполнителя в объемных единицах ($\varphi_{об,н}$) для разных видов структур ДНПКМ (РС, ННС, СНС и ВНС) и затем находят при постоянном значении $\varphi_{масс,н}$ (рис. 3).

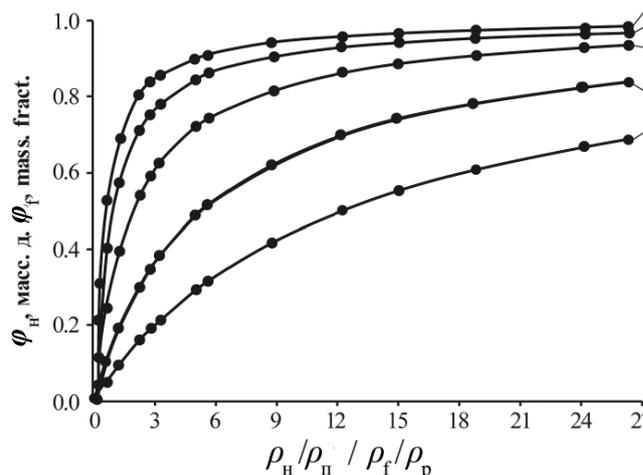


Рис. 3. Зависимость содержания наполнителя $\varphi_{масс,н}$ в массовых долях (масс. д.) в ДНПКМ от отношения плотностей ρ_n / ρ_p при постоянном объемном содержании $\varphi_{об,н}$: 1 – РС, 0.076 об. д. ($\theta = 0.90$ об. д.); 2 – ННС, 0.16 об. д. ($\theta = 0.75$ об. д.); 3 – СНС, 0.255 об. д. ($\theta = 0.60$ об. д.); 4 – ВНС, 0.52 об. д. ($\theta = 0.20$ об. д.); 5 – ВНС, 0.64 об. д. ($\theta = 0.0$ об. д.).

Fig. 3. Dependence of filler content $\varphi_{масс,н}$ in mass fractions (mass fract.) in DFPCM on density ratio ρ_n / ρ_p at constant volumetric content $\varphi_{v,fr}$: 1 – DS, 0.076 vol. fract. ($\theta = 0.90$ vol. fract.); 2 – LFS, 0.16 vol. fract. ($\theta = 0.75$ vol. fract.); 3 – MFS, 0.255 vol. fract. ($\theta = 0.60$ vol. fract.); 4 – HFS, 0.52 vol. fract. ($\theta = 0.20$ vol. fract.); 5 – HFS, 0.64 vol. fract. ($\theta = 0.0$ vol. fract.).

Приведенные на рис. 3 данные по расчетам составов ДНПКМ в массовых и объемных единицах охватывают почти все известные полимерные матрицы и наполнители.

Данные о свойствах ДНПКМ, представляемые в массовых единицах, верны только для конкретной полимерной матрицы и дисперсного наполнителя. Они не связаны со структурой композиционного материала, а также не позволяют проводить сравнение одних дисперсных систем с другими. Таким образом, проектировать структуру (РС, ННС, СНС и ВНС), рассчитывать составы ДНПКМ, а также рассматривать зависимости свойство–содержание наполнителя следует только в объемных единицах.

Представленные результаты позволяют целенаправленно вести расчеты составов ДНПКМ разных видов структур, определять содержание дисперсного наполнителя как в объемных, так и массовых единицах практически для всех полимерных матриц и наполнителей, а также корректно описывать зависимости состав–свойство в объемных соотношениях компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены расчеты составов для различных видов структур дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ), согласно их классификации, в массовых и объемных единицах.

Указано, что необходимо в расчетах использовать только объемные соотношения компонентов для описания разных видов структур ДНПКМ – разбавленные (РС), низконаполненные (ННС), средне-

наполненные (СНС) и высоконаполненные (ВНС) – так как в этом случае можно сравнить между собой различные составы, потому что полученные параметры структуры не будут зависеть от плотностей компонентов. Структура определяет свойства; из этого следует, что зависимости свойств ДНПКМ следует представлять в координатах свойство–содержание дисперсной фазы только в объемных единицах (об. % или об. д.).

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кац Г.С., Милевски Д.В. (ред.). *Наполнители для полимерных композиционных материалов*. М.: Химия; 1981. 736 с.
2. Липатов Ю.С. *Физическая химия наполненных полимеров*. М.: Химия; 1977. 204 с.
3. Шкловский Б.И. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред. *Успехи физических наук*. 1975;117(3):401.
4. Жен П. де. *Идеи скейлинга в физике полимеров*. М.: Мир; 1982. 368 с.
5. Бобрышев А.Н., Козомазов А.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. *Синергетика композиционных материалов*. Л.: НПО «ОРИУС»; 1994. 153 с.
6. Симонов-Емельянов И.Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов. *Пластические массы*. 2015;9-10:29-36.
7. Симонов-Емельянов И.Д. Структура и расчет составов дисперсно-наполненных эластомерных материалов в массовых и объемных единицах. *Каучук и резина*. 2019;78(1):42-45.

Об авторах:

Нгуен Чонг Нгуа, аспирант кафедры «Химия и технология переработки пластмасс и полимерных композитов» Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: nguyen.chong@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-1540-2649>

Саньярова Минзалья Венеровна, магистрант кафедры «Химия и технология переработки пластмасс и полимерных композитов» Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: sanyarova.minzalya@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-5926-4973>

Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич, профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой «Химия и технология переработки пластмасс и полимерных композитов» Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: simonov@mitht.ru. Scopus Author ID 6603181099

About the authors:

Chong N. Nguyen, Graduate Student, Department of Chemistry and Technology of Plastic Processing and Polymer Composites, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: nguyen.chong@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-1540-2649>

Minzalya V. Sanyarova, Master Student, Department of Chemistry and Technology of Plastic Processing and Polymer Composites, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: sanyarova.minzalya@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-5926-4973>

Igor D. Simonov-Emel'yanov, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Plastic Processing and Polymer Composites, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: simonov@mitht.ru. Scopus Author ID 6603181099

*Поступила: 26.08.2019; Получена после доработки: 10.10.2019; Принята к опубликованию: 31.01.2020.
Submitted: August 26, 2019; Reviewed: October 10, 2019; Accepted: January 31, 2020.*