06

Влияние структуры полимерной композиции с дисперсным наполнением на ее тепловое расширение и упругость

© *М.П. Данилаев*[1], *Е.А. Бобина*[1], *В.А. Куклин*[1,2], *К.В. Файзуллин*[1]

[1] Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева — КАИ, Казань, Россия
[2] Казанский федеральный университет, Казань, Россия
E-mail: danilaev@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 мая 2025 г.
В окончательной редакции 12 сентября 2025 г.
Принято к публикации 7 октября 2025 г.

Показано, что на тепловое расширение и упругость дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов влияют не только набор элементов композиции и их характеристики, но и взаимное расположение этих элементов. Это позволило обосновать различие результатов теоретических моделей и экспериментов. Показано, что учесть взаимное расположение элементов композиции в смесевой модели возможно введением в нее эмпирических коэффициентов.

Ключевые слова: полимерные композиты, дисперсные наполнители, коэффициент линейного температурного расширения, вакуоли, смесевая модель.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.04.62316.20370

Различные модели, используемые для расчета коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДПКМ), например [1–3], показывают монотонное изменение (как правило, убывание) КЛТР с ростом концентрации частиц наполнителя. Однако в экспериментах наблюдают минимум в зависимости КЛТР от концентрации частиц. Наличие этого минимума не зависит ни от типа частиц наполнителя, ни от типа полимерной матрицы [4,5]. В литературе отсутствует единый подход к объяснению такого расхождения экспериментальных и теоретических данных.

При рассмотрении концентрационной зависимости КЛТР, на наш взгляд, следует учитывать не только элементы композиции (полимер, частицы наполнителя, агломераты, вакуоли) и их характеристики, но и взаимное расположение этих элементов. Так, например, вакуоли, окружающие дисперсные частицы и их агломераты, существенно влияют на характеристики композиции, например снижая ее упругость и прочность [1]. Возможно предположить, что не только наличие тех или иных элементов в композиции, но и особенности структуры (взаимное расположение элементов) оказывают влияние на характер концентрационной зависимости КЛТР и упругости ДПКМ.

Целью настоящей работы является уточнение влияния взаимного расположения элементов полимерной композиции на концентрационные зависимости КЛТР и модуля упругости (Юнга).

Образцы ДПКМ, состоящие из полиметилметакрилата (ПММА) (СП-1, ТУ 2216-055-55856863-2009, АО „ЭКСТРУДЕР“) и порошка оксида алюминия Al_2O_3 [6], изготавливались в два этапа. На первом этапе осуществляли смешение частиц наполнителя с бисерной формой ПММА в водной суспензии с использованием ультразвуковой ванны (Daihan WUC-A01H, мощность 50 W) с последующим испарением воды. В экспериментах обеспечивали различную массовую долю частиц наполнителя в смеси (табл. 1). Массовая доля определена путем взвешивания смеси полимера с частицами на весах с точностью до 10^{-4} g. На втором этапе получали образцы ДПКМ в виде пластин размером $120 \times 20 \times 3$ mm с погрешностью изготовления не более 1 %. Пластины ДПКМ получали методом горячего прессования в печи при температуре $210 \pm 5\,^{\circ}$C и времени выдержки 30 min.

Взаимное расположение элементов композиции определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на рабочей станции AURIGA CrossBeam с энергодисперсионным спектрометром Inca X-Max 80 mm^2. Анализ размеров агломератов и их объемной доли проводили методом оптической микроскопии с использованием оптического микроскопа Axio Imager.Z2m (Carl Zeiss, Германия) с последующим статистическим анализом полученных изображений в программном комплексе ImageJ [7]. Осуществляли сканирование по глубине образцов с анализом количества агломератов в каждом слое. Количество слоев составило 25, количество областей анализа на каждом из образцов — 3. Общий объем сканирования составил порядка 1/3 от объема каждого из образцов. После определения эквивалентных диаметров и числа агломератов вычисляли их объемную долю, полагая, что агломераты в образцах распределены равномерно. КЛТР и модуль Юнга измеряли экспериментально и затем сравнивали с расчетными значениями, полученными по смесевой модели. Определение модуля Юнга выполняли в соответствии с ГОСТ 4648–2014 с использованием испытательной машины Shimadzu AG-X 50 kN. Скорость

Таблица 1. Результаты экспериментальных и теоретических (смесевая модель) характеристик образцов (СКО — среднеквадратическое отклонение)

Наименование образца	Массовая доля частиц наполнителя в образце	КЛТР α_Σ, 10^{-5} 1/°C	СКО КЛТР, 10^{-5}	КЛТР α (смесевая модель 10^{-5} 1/°C	Объемная доля агломератов γ_2	Модуль упругости E, MPa	Плотность образцов в эксперименте ρ_{exp} g/cm^3	Плотность образцов по смесевой модели ρ_{calc}, g/cm^3
Образец 0	0	6.282	0.393	6.282	–	1357	1.23	1.23
Образец 5	0.025	6.06	0.671	6.143	0.024	1247	1.22	1.25
Образец 4	0.05	5.91	0.356	6.004	0.056	1199	1.2	1.27
Образец 3	0.107	4.386	0.267	5.69	0.190	930	1.25	1.33
Образец 2	0.197	5.416	0.677	5.19	0.192	1085	1.3	1.45
Образец 1	0.39	4.91	0.318	4.06	0.179	1064	1.42	1.61

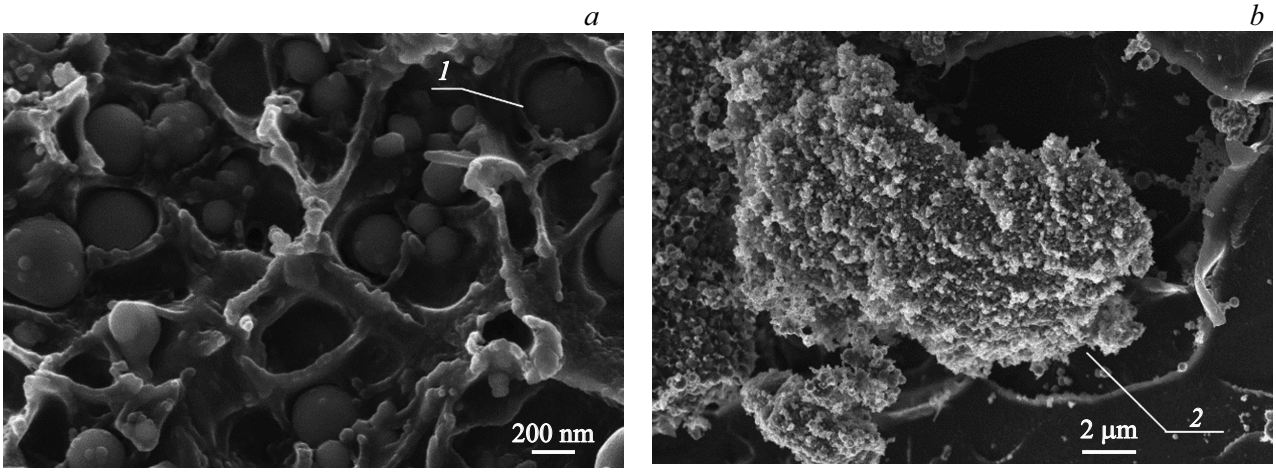


Рис. 1. СЭМ-изображения микроструктуры композита (образец 1). *1* — частица в вакуоли, *2* — агломерат в вакуоли.

нагружения образцов при испытаниях на растяжение составляла 0.1 mm/min с погрешностью не более 10 %.

Пример изображения агломерата частиц оксида алюминия с различным разрешением для образца 1 приведен на рис. 1.

На снимках присутствуют вакуоли как по периметру агломерата (рис. 1, *b*), так и по периметру большинства частиц оксида алюминия, образующих этот агломерат (рис. 1, *a*). Подтверждением того, что вакуоли носят не случайный характер, зафиксированный на СЭМ-изображении, служат результат измерения плотности образцов и его сопоставление с расчетными значениями (табл. 1).

Расчет плотности (ρ_{calc}) образцов проводили по смесевой модели с учетом объемных долей частиц и полимерной матрицы (использовались следующие значения плотности компонентов: $\rho_{\mathrm{PMMA}} = 1.19\,\mathrm{g/cm^3}$, $\rho_{\mathrm{Al_2O_3}} = 3.99\,\mathrm{g/cm^3}$). Сопоставление экспериментальной и расчетной плотностей показало монотонное снижение плотности (табл. 1), обусловленное, по всей видимости, образованием вакуолей.

Массовая доля частиц наполнителя определена путем взвешивания смеси полимера с частицами на весах с точностью до 10^{-4} g. Объемную долю частиц наполнителя определяли по формуле

$$\gamma_3 = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{\mathrm{Al_2O_3}}} \frac{m_{part}}{m_{exp}}, \qquad (1)$$

где ρ_{exp} — плотность экспериментальных образцов (определялась экспериментально), m_{exp} — масса образца (определялась экспериментально), m_{part} — масса частиц наполнителя в образце (определялась экспериментально).

Использование смесевой модели не дает ни количественного, ни качественного удовлетворительного результата (рис. 2): $E_0 = 1357\,\mathrm{MPa}$, $\alpha_0 = 6.282 \cdot 10^{-5}\,1/°\mathrm{C}$ (табл. 1).

Причина несоответствия теории и эксперимента, на наш взгляд, заключается в том, что смесевая модель не учитывает структурных особенностей композита: взаимного месторасположения дисперсных частиц, их агломератов в вакуолях. В соответствии с высказанной

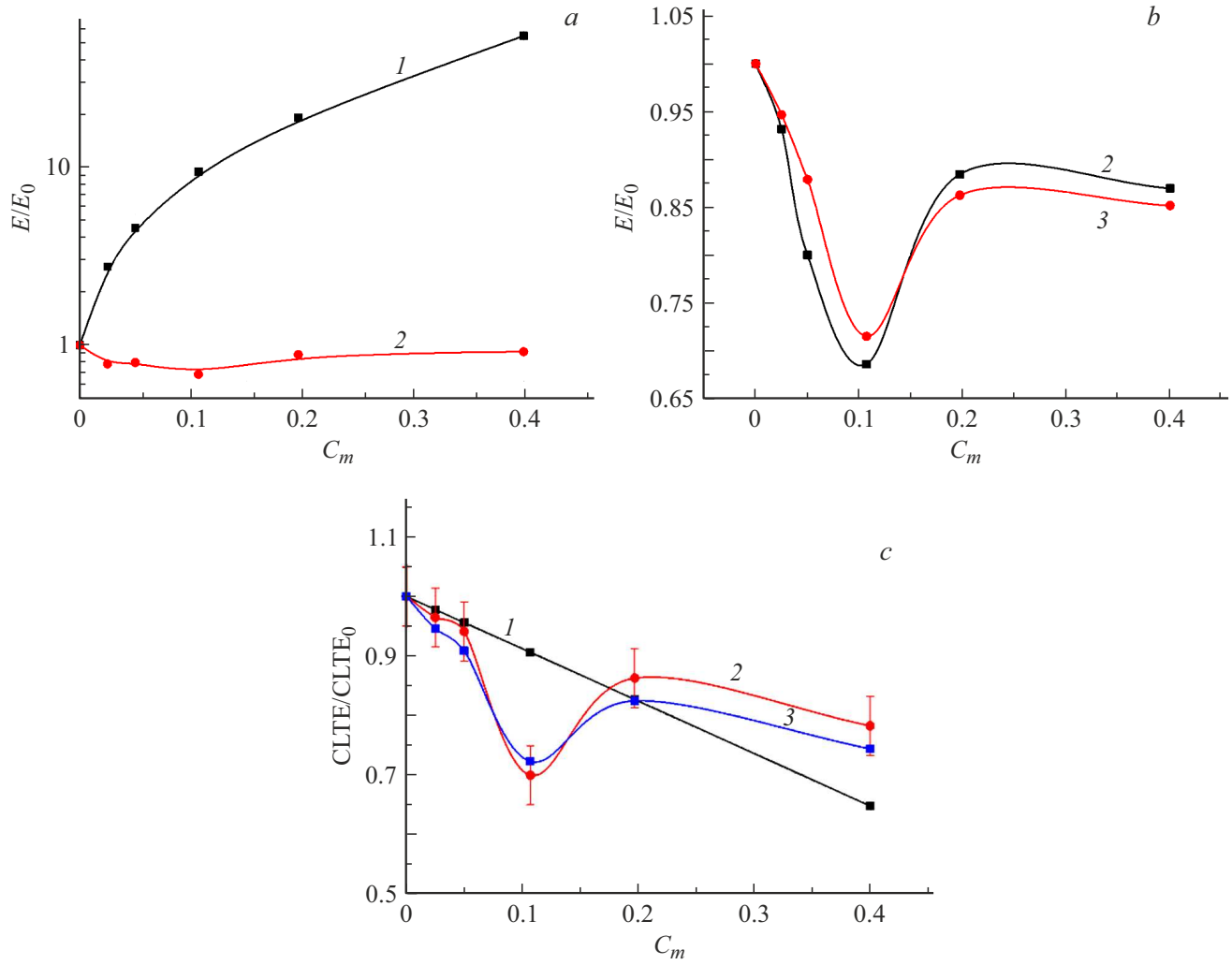


Рис. 2. Экспериментальные и теоретические (смесевая модель) зависимости от массовой доли наполнителя. *a*, *b* — модуль Юнга; *c* — КЛТР. *1* — смесевая модель, *2* — эксперимент, *3* — смесевая модель с эмпирическими коэффициентами.

гипотезой расположение частиц в объеме вакуоли снижает их влияние на деформирование композита за счет „экранирования“ передачи деформации от полимерной матрицы к частицам наполнителя. Анализ изображений с электронного микроскопа показывает, что некоторая часть дисперсных частиц встроена в полимерную матрицу и имеет с ней непосредственный контакт. Такое взаимное расположение этих элементов композиции будет способствовать увеличению модуля Юнга и снижению КЛТР композита. В литературе [8,9] подчеркивается, что после изготовления полимерные композиты неизбежно содержат некоторое количество пор, которые негативно сказываются на их свойствах. Также следует отметить существенное влияние агломератов на механические и прочностные свойства ДПКМ [10,11]. Механизм этого обусловлен уменьшением эффективного сечения образцов, а также возникновением локальных напряженно-деформированных состояний в граничной области таких дефектов [12,13].

Для учета взаимного расположения элементов композиции при оценке концентрационных зависимостей КЛТР и модуля Юнга введем в смесевую модель коэффициенты k_i:

$$\alpha_\Sigma = \gamma_0\alpha_0 + k_1\gamma_1\alpha_1 + k_2\gamma_2\alpha_2 + k_3\gamma_3\alpha_3,$$
$$E_\Sigma = \gamma_0 E_0 + k_1\gamma_1 E_1 + k_2\gamma_2 E_2 + k_3\gamma_3 E_3, \qquad (2)$$

где α_i — КЛТР i-го элемента композиции, E_i — модуль Юнга i-го элемента композиции, γ_i — объемная доля i-го элемента в композиции, $i = 1$ соответствует вакуолям, $i = 2$ — агломератам, $i = 3$ — дисперсным частицам. Результаты измерений плотности образцов позволили оценить объемную долю вакуолей (γ_1) (рис. 3) с учетом измерений объемной доли агломератов и расчета объемной доли дисперсных частиц оксида алюминия:

$$\gamma_1 \approx 1 - \frac{m_{calc}}{m_{exp}}\frac{\rho_{exp}}{\rho_{calc}}, \qquad (3)$$

где m_{calc}, m_{exp} — соответственно вычисленная с учетом плотности ρ_{calc} масса образца и масса образца, получен-

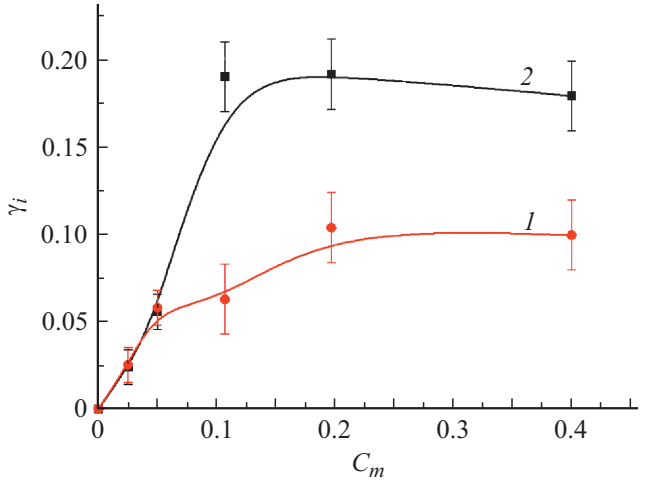


Рис. 3. Зависимости объемной доли вакуолей (*1*) и агломератов дисперсных частиц (*2*) от массовой доли наполнителя.

ного экспериментально, ρ_{exp} — плотность экспериментальных образцов.

Наблюдается корреляция объемных долей агломератов и вакуолей (рис. 3). Следует отметить, что плохая смачиваемость частиц наполнителя полимером матрицы является одной из причин, способствующих агломерации и образованию вакуолей вокруг частиц [14,15].

Искусственно введенные эмпирические коэффициенты (табл. 2) учитывают взаимное расположение элементов композиции и отражают долю элементов композиции, встроенных в полимерную матрицу: k_2 — коэффициент, учитывающий долю агломератов, встроенных в полимерную матрицу и имеющих с ней непосредственный контакт; k_3 — коэффициент, учитывающий долю дисперсных частиц, встроенных в полимерную матрицу и имеющих с ней непосредственный контакт. В расчетах использованы следующие значения: $\alpha_0 = 6.282 \cdot 10^{-5}\,1/^\circ\mathrm{C}$, $\alpha_1 = 122.6 \cdot 10^{-5}\,1/^\circ\mathrm{C}$, $\alpha_3 = 7.26 \cdot 10^{-6}\,1/^\circ\mathrm{C}$, $\alpha_2 \sim \alpha_3$, $E_1 = 0\,\mathrm{GPa}$, $E_3 = 304\,\mathrm{GPa}$, $E_2 \sim E_3$ [16].

Монотонный рост эмпирических коэффициентов k_i с увеличением концентрации наполнителя в ДПКМ демонстрирует увеличение доли соответствующих элементов композиции, встроенных в полимерную матрицу и взаимодействующих с ней. Очевидно, что определение коэффициентов k_i в данном случае следует рассматривать как решение обратной задачи, для обоснования единственности которого требуются дополнительные исследования.

Полученные результаты подтверждают выдвинутую гипотезу, согласно которой на тепловое расширение и упругость ДПКМ влияют не только элементы композиции, но и структура материала (взаимное расположение этих элементов). Расположение доли частиц, агломератов частиц в объемах вакуолей снижает их влияние на деформирование композита за счет „экранирования“ передачи деформации от полимерной матрицы к частицам наполнителя и наоборот через деформируемый низкомодульный объем вакуоли. Наличие минимума на концентрационных зависимостях КЛТР и модуля Юнга ДПКМ может быть объяснено конкуренцией двух процессов: уменьшения этих величин (за счет роста доли вакуолей и снижения доли полимера в композиции) и их увеличения (за счет роста доли частиц наполнителя, встроенных в полимерную матрицу). Учесть взаимное расположение элементов композиции в смесевой модели возможно введением эмпирических коэффициентов. Определение этих коэффициентов требует проведения дополнительных исследований структуры ДПКМ с целью снижения многозначности решения соответствующей обратной задачи.

Финансирование работы

Исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках исполнения обязательств по соглашению № 075-03-2025-335 от 16 января 2025 г.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Таблица 2. Данные и результаты расчета по уточненной смесевой модели (1)

Наименование образца	k_1	$k_2 \cdot 10^{-4}$	$k_3 \cdot 10^{-4}$	КЛТР (смесевая модель (1)), $10^{-5}\,1/^\circ\mathrm{C}$	СКО КЛТР, $10^{-5}\,1/^\circ\mathrm{C}$	Модуль упругости E (смесевая модель (1)), GPa	СКО E, MPa
Образец 0	0	0	0	6.28	0	1.357	0
Образец 5	0.005	5	5	4.67	0.24	1.104	130
Образец 4	0.01	5	5	5.17	0.24	1.115	30
Образец 3	0.01	10	10	4.53	0.15	0.969	40
Образец 2	0.1	20	60	5.54	0.37	1.192	10
Образец 1	0.1	20	100	5.94	0.12	1.284	40

Список литературы

[1] М.П. Данилаев, С.А. Карандашов, В.А. Куклин, И.Н. Сидоров, А.И. Энская, Физ. мезомеханика, **27** (3), 116 (2024). DOI: 10.55652/1683-805X_2024_27_3_116-130
[M.P. Danilaev, S.A. Karandashov, V.A. Kuklin, I.N. Sidorov, A.I. Enskaya, Phys. Mesomech., **27**, 578 (2024). DOI: 10.1134/S1029959924050072].

[2] S. Zhang, Q. Hou, H.Y. Jiang, Arch. Metall. Mater., **68** (4), 1327 (2023). DOI: 10.24425/amm.2023.146198

[3] J.H. Lee, Y.W. Kim, N.K. Chung, H.M. Kang, W.J. Moon, M.C. Choi, J.K. Jung, Polymer, **311**, 127552 (2024). DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127552

[4] J. Pan, J. Liu, X. Liu, L. Zhang, W. Wang, Mech. Based Des. Struct. Mach., **53** (6), 4384 (2025). DOI: 10.1080/15397734.2024.2449485

[5] В.И. Веттегрень, А.Я. Башкарев, М.А. Суслов, ЖТФ, **77** (10), 135 (2007). [V.I. Vettegren', A.Ya. Bashkarev, M.A. Suslov, Tech. Phys., **52** (10), 1383 (2007). DOI: 10.1134/S1063784207100246].

[6] Е.А. Бобина, М.П. Данилаев, В.А. Куклин, С.А. Карандашов, К.В. Файзуллин, Ползуновский вестн., № 3, 160 (2024). DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.03.024

[7] V. Kuklin, S. Karandashov, E. Bobina, S. Drobyshev, A. Smirnova, O. Morozov, M. Danilaev, Int. J. Mol. Sci., **24** (3), 2515 (2023). DOI: 10.3390/ijms24032515

[8] I.A. Hakim, S. Donaldson, N. Meyendorf, C. Browning, Mater. Sci. Appl., **8**, 170 (2017). DOI: 10.4236/msa.2017.82011

[9] A.K. Mazitova, I.I. Zaripov, G.K. Aminova, M.V. Ovod, N.L. Suntsova, Nanotechnologies in Construction, **14** (4), 294 (2022). DOI: 10.15828/2075-8545-2022-14-4-294-299

[10] S. Tamayo-Vegas, A. Muhsan, C. Liu, M. Tarfaoui, K. Lafdi, Polymers, **14** (9), 1842 (2022). DOI: 10.3390/polym14091842

[11] Y. Zare, K.Y. Rhee, D. Hui, Composites B, **122**, 41 (2017). DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.04.004

[12] К.И. Харламова, Л.Д. Селезнева, И.Д. Симонов-Емельянов, Пластические массы, № 9-10, 13 (2020). DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-13-18

[13] H. Wang, S. Fu, Y. Chen, L. Hua, Polymers, **14** (5), 902 (2022). DOI: 10.3390/polym14050901

[14] S. Samal, Powder Technol., **366**, 43 (2020). DOI: 10.1016/j.powtec.2020.02.054

[15] S. Samal, I. Blanco, Appl. Sci., **11** (18), 8561 (2021). DOI: 10.3390/app11188561

[16] И.К. Кикоин, *Таблицы физических величин. Справочник* (Атомиздат, М., 1976).