

ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

А.Н. Блохин, В.П. Таров, М.С. Толстых

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»,
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; cha-cha@rambler.ru*

Представлена членом редколлегии профессором С.В. Мищенко

Ключевые слова и фразы: нанодисперсность; полимерные композиционные материалы; прочность; размер наполнителя; углеродные нанотрубки.

Аннотация: Рассмотрена проблема увеличения прочности полимерных композиционных материалов путем введения в их структуру наноразмерных частиц. Показано, что объемное внесение нанодисперсных частиц в структуру полимерной матрицы способно увеличить ее прочностные характеристики. В качестве наполнителя предложены углеродные нанотрубки.

Прогнозирование свойств дисперсно-наполненных композиционных материалов (**КМ**) является весьма сложной задачей, так как они характеризуются сложным комплексом механических свойств. Это связано с наличием различных видов включений и дефектов, которые обеспечивают разнообразные процессы разрушения. Еще более сложной задачей является прогнозирование свойств композитов с наполнителем нанометрового диапазона.

Разрушение дисперсно-наполненных КМ условно можно разделить на две основные стадии [1, 2]:

- 1) инициирование микропор и микротрещин;
- 2) развитие магистральной трещины (хрупкие матрицы) либо рост и объединение микропор (пластичные матрицы).

Наряду с такими факторами, как относительные прочности границы раздела наполнителя и матрицы, а также начальные перенапряжения, важную роль играет размер включений. Крупные частицы в наполненных композитах как правило являются очагами появления микропор и микротрещин. Обоснование этого эффекта возможно, если рассмотреть энергетический аспект процесса образования микропор и микротрещин в наполненном полимере [3, 4]. В процессе механического нагружения энергия аккумулируется внутри и в окрестности включений. Энергетический критерий предполагает, что изменение энергии поля напряжений в системе «матрица–включение» должно быть не меньше поверхностной энергии образовавшейся микротрещины (поры), что дает обратную корневую зависимость напряжения отслоения от размера включений. Количественное применение энергетической концепции показывает, что критический размер частицы, при превышении которого будут образовываться микротрещины, зависит только от приложенного усилия, с учетом локальных перенапряжений, энергии разрушения и упругих свойств фаз.

Также, внешние напряжения, которые могут быть приложены к материалу, не должны превышать прочности для хрупких материалов и предела текучести для пластичных. Исходя из этого, может быть проведен анализ критических размеров включений $R_{кр}$, при которых в материале могут появиться отслоения по границам раздела фаз. В случае стеклообразного эпоксидного полимера критический размер включений составляет $R_{кр} \approx 0,15$ мкм [5]. Приведенное значение эквивалентного радиуса – $R_{кр}$ носит оценочный характер, так как в каждом конкретном случае $R_{кр}$ зависит от состояния границы раздела, локального напряженного состояния, геометрии включения, механизма образования отрыва и других факторов, однако, они показывают, что для инициирования отслоения в низкомолекулярных матрицах требуются большие включения.

Рассмотрим механизм хрупкого разрушения дисперсно-наполненной полимерной матрицы, который наиболее часто встречается в конструкционных композиционных материалах. При встрече с включениями движущийся фронт трещины на мгновение останавливается. По мере того, как этот фронт прогибается между каждой парой частиц, его длина увеличивается. В своей теории Ленг [6] разработал модель, в которой предполагается, что увеличенная длина фронта трещины может давать существенный вклад в энергию разрушения хрупкого композитного материала с дисперсными частицами.

На рисунке 1 схематически показана часть фронта трещины, взаимодействующая с расположенными рядом на одинаковых расстояниях помехами и в отсутствии их. Искривленная линия соответствует состоянию, предшествующему прорыву фронта и последующему разрушению. После приложения значительного напряжения фронт трещины начинает продвигаться между каждой парой включений, образуя новые площади поверхностей разрушения, что приводит к увеличению длины фронта. Для дальнейшего разрушения материала приложенные силы должны произвести работу на образование новой поверхности разрушения и на увеличение длины фронта трещины. На основе предположений, что места задержки представляют собой в сечении трещины безразмерные точки и состояние прорыва наступает, когда фронт трещины между местами задержки имеет полукруглую форму

$$\Gamma = \gamma_0 + \frac{T}{d}, \quad (1)$$

где Γ – энергия разрушения системы, МДж; γ_0 – энергия разрушения материала матрицы, МДж; T – длина фронта трещины, м; d – среднее расстояние между дисперсными частицами, м.

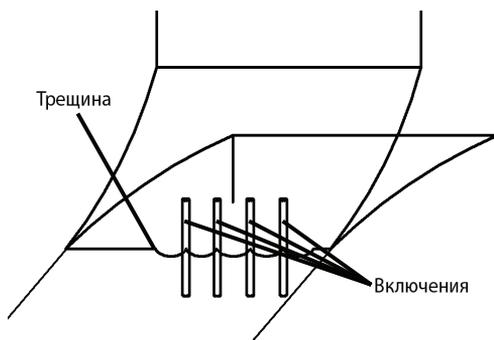


Рис. 1. Схема взаимодействия фронта трещины с дисперсными неоднородностями, линейно расположенными на равном расстоянии друг от друга включениями

Таким образом, уменьшение расстояния между частицами (повышение объемного содержания) должно способствовать росту энергии разрушения. Но при слишком близком расположении наполнителя друг к другу материал представляет собой сплошную среду, фронт трещины перестает взаимодействовать с отдельными частицами и энергия разрушения уменьшается [7].

Большое влияние на распространение трещин оказывает размер дисперсных включений. С одной

стороны, большие частицы эффективнее задерживают продвижение трещин, с другой, – частицы дисперсного наполнителя можно рассматривать как дефекты внутри матрицы и, следовательно, как инициаторы трещин вследствие концентраций напряжений, возникающих в процессе изготовления или нагружения. То есть, чем больше размер частицы, тем больше напряженный объем как внутри частиц, так и вокруг нее и, таким образом, больше накопленная энергия деформации, связанная с частицей. Эта концепция означает, что при данных условиях растрескивание будет происходить только в том случае, когда размер частиц больше критического. Критический размер определяется из условия равенства критической энергии образования новой поверхности

$$d_{кр} = \frac{\gamma E}{(q\sigma)^2}, \quad (2)$$

где γ – удельная поверхностная энергия, МДж/м²; E – модуль упругости элемента объема, в котором выделяется энергия, МПа; q – приложенное напряжение, МПа; σ – коэффициент концентрации напряжений на включении.

При больших размерах частиц наполнителя наблюдается отслоение до достижения предела текучести всего образца. Чем больше размер частиц, тем раньше при нагружении возникает пора, быстрее растет, объедняет соседние в макроскопический разрыв. Стоит отметить, что поры представляют собой более опасные инициаторы трещин, чем связанные с матрицей частицы, что также приводит к более низким прочностям. Для повышения прочности необходимо стремиться к минимальному размеру частиц наполнителя. Увеличение прочности связи на границе раздела между матрицей и частицами затрудняет возникновение микропор на границе раздела, хотя слишком сильное адгезионное взаимодействие повышает напряженность системы [8].

Также немаловажное значение имеет фактор, оказывающий ориентирующее влияние дисперсного наполнителя на связующее. Причем ориентирование осуществляется не только в адсорбированных молекулах, но и в молекулах, которые непосредственно с ними связаны и в которых ориентирование происходит как отклик на ближнее взаимодействие [9]. Дальнодействие не ограничивается влиянием поверхностных силовых полей. Установлено, что микроусадочные явления, наблюдающиеся в процессе формирования полимерных КМ, также вызывают объемное ориентирование (рис. 2).

В целом в граничном слое происходит увеличение степени кристалличности за счет уменьшения доли межглобулярных аморфных прослоек полимера. Поэтому плотность полимера в слое повышается в сравнении с объемной фазой. В граничном слое наблюдается упорядоченность структуры полимера, характеризующаяся значительно меньшим числом конформаций, что собственно и отражает эффект ориентации.

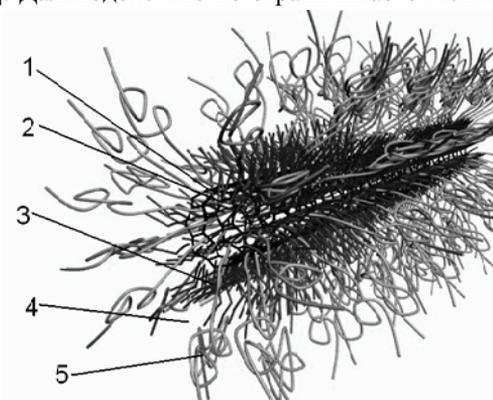


Рис. 2. Схематическое изображение морфологии граничного слоя полимера у поверхности углеродной нанотрубки:

1 – углеродная нанотрубка; 2 – адсорбированный микрослой полимера; 3 – ориентированный слой полимера; 4 – переходный слой полимера; 5 – полимер в объемной фазе

Не менее значительным фактором является наличие в объеме полимерного КМ пространственного каркаса, сформированного из частиц наполнителя, чередующихся со структурированной фазой матрицы. Собственно каркас образуется из граничных слоев матрицы, а частицы наполнителя служат их носителями. Структура такого каркаса с усиленной матрицей оказывает существенное влияние на прочность композита. Важное значение имеет равномерность распределения дисперсного наполнителя в КМ, характеризующая формирование непрерывного усиливающего пространственного каркаса из частиц наполнителя, связанных структурированными прослойками полимера [10].

Таким образом, в соответствии с имеющимися данными для получения положительного эффекта при наполнении густосетчатых термореактивных полимерных матриц жесткими дисперсными частицами необходимо соблюдать следующие условия:

- степень наполнения должна находиться в оптимальных пределах, определенных размером частиц;
- необходимо использовать структурированные частицы наименьшего размера с протяженной длиной;
- дисперсный наполнитель должен обладать хорошей адгезией к материалу матрицы.

Наиболее полно предъявленным требованиям соответствуют углеродные нанотрубки. Благодаря высокоразвитой поверхности, малому размеру и протяженной структуре частицы в микромасштабе способны выступать не в качестве концентраторов напряжений, а в качестве сшивки полимерной сетки, формировать особую морфологию сетки при изготовлении материала.

Список литературы

1. Бартенев, Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. – М. : Химия, 1984. – 280 с.
2. Соколкин, Ю.В. Механика деформирования и разрушения структурно-неоднородных тел / Ю.В. Соколкин, А.А. Ташкинов. – М. : Наука, 1984. – 115 с.
3. Нарисава, Н. Прочность полимерных материалов : пер. с яп. / Н. Нарисава. – М. : Химия, 1987. – 360 с.
4. Розен, Б.У. Механика разрушения волокнистых композитов / Б.У. Розен, Н.Ф. Дау // Разрушение : в 7 т. : пер. с англ. / ред. Г. Либовиц. – М., 1976. – Т. 7, ч. 1, гл. 5. – С. 300–366.
5. Свистков, А.Л. Моделирование разрушения эластомера с твердым наполнителем зернистого типа с учетом характерных размеров включений / А.Л. Свистков // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1994. – Т. 33, № 36. – С. 412–418.
6. Ленг, Ф.Ф. Разрушение композитов с дисперсными частицами в хрупкой матрице // Композиционные материалы : в 8 т. / ред. : Л. Браутман, Р. Крок. – Т. 5 : Разрушение и усталость / ред. Л. Браутман ; пер. с англ. под ред. Г.П. Черепанова. – М., 1978. – С. 11–57.
7. Рогалев, А.В. Геометрический синтез случайных структур в наполненных полимерах / А.В. Рогалев, Е.С. Ананьева, В.Б. Маркин // Труды международной научно-технической конференции «Композиты – в народное хозяйство» / Алтайский гос. техн. ун-т. – Барнаул, 2005. – С. 183–194.
8. Рогалев, А.В. Моделирование случайных геометрических структур в наполненных полимерах / А.В. Рогалев, Е.С. Ананьева, В.Б. Маркин // Сборник трудов XII Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии» : в 3 т. / Томский политехн. ун-т. – Томск, 2006. – Т. 1. – С. 465–467.

9. Новиков, В.У. Фрактальный подход к межфазному слою в наполненных полимерах / В.У. Новиков, Г.В. Козлов, О.Ю. Бурьян // Механика композит. материалов. – 2000. – Т. 36, № 1. – С. 3–32.

10. Технология и эффективность модифицирования углепластиков углеродными наночастицами / Г.М. Гуняев [и др.] // Конструкции из композиц. материалов. – 2004. – № 4. – С. 77–79.

Influence of Nanodisperse Particles on Property of Polymeric Matrixes

A.N. Blokhin, V.P. Tarov, M.S. Tolstykh

*Department "Equipment and Technology of Nanoproducts", TSTU;
cha-cha@rambler.ru*

Key words and phrases: nanodispersion; polymeric composite materials; durability; filler size; carbon nanotubes.

Abstract: The problem of increase in durability of polymeric composite materials is considered by introducing nanodimensional particles into their structure. It is shown that the introduction of nanodisperse particles into the structure of a polymeric matrix can increase its durability characteristics. Carbon nanotubes are offered as filler.

Einwirkung der Nanodispersenteilchen auf die Festigkeitseigenschaften der Polymermatrizen

Zusammenfassung: Es ist das Problem der Steigerung der Festigkeit der polymerischen Kompositionsstoffe durch die Einführung in ihre Struktur der nanodimensionalen Teilchen betrachtet. Es ist gezeigt, dass die Volumeinführung der Nanodispersenteilchen in die Struktur des Polymermatrixes zur Vergrößerung ihrer Festigkeitscharakteristiken beiträgt. Als Nanofüllstoff sind die Kohlenstoffnanoröhre vorgeschlagen.

Influence des particules nanodispersées sur les propriétés de solidité des matrices de polymère

Résumé: Est examiné le problème de l'augmentation de la solidité des matériaux composites par la voie de l'introduction des particules nanodimensionnelles. Est montré que l'introduction volumineuse des particules nanodispersées dans la structure de la matrice de polymère peut augmenter ses propriétés de solidité. En qualité d'agrégat sont proposées les nanotubes carbonés.

Авторы: *Блохин Александр Николаевич* – ассистент кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов»; *Таров Владимир Петрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов»; *Толстых Максим Сергеевич* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Ткачев Алексей Григорьевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Техника и технологии производства нанопроductов», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».