Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Г. В. Козлов, Л. А. Довбня, И. В. Долбин, Ю. С. Липатов, Взаимодействие основных компонент в дисперсно-наполненных композитах, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2002, выпуск 16, 140–144

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu111>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.157.27.8

26 апреля 2023 г., 14:39:52

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТ В ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТАХ

Использование концепции структуры полимерного дисперсно-наполненного композита как совокупности двух фракталов (мультифракталов) совместно с методами фрактального анализа и сеточными моделями позволило получить аналитическое соотношение, определяющее степень «возмущения» структуры полимерной матрицы, и факторы, на нее влияющие. Продемонстрирована важность состояния поверхности частиц наполнителя и степени их агрегации. Выполнен предварительный анализ факторов, влияющих на величину фрактальной размерности поверхности агрегатов частиц наполнителя.

В работе [1] предложено рассматривать структуру дисперсно-наполненного полимерного композита как совокупность двух фракталов (мультифракталов) – каркаса частиц наполнителя и полимерной матрицы. В этой же работе рассмотрено взаимодействие двух указанных фракталов и показано, что оно, в основном, сводится к «возмущению» структуры полимерной матрицы каркасом частиц наполнителя. Основным физическим смыслом термина «возмущение» структуры является снижение в ней степени локального порядка. Определенная в рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров [2] указанная степень локального порядка контролирует все важнейшие свойства полимерной матрицы [3-5] и, следовательно, композита [6]. Поэтому представляет интерес выяснение вопроса, какие параметры двух указанных фракталов определяют степень «возмущения» структуры полимерной матрицы, и получение аналитического соотношения для описания этого эффекта, что и является целью настоящей работы. Указанные задачи решались на примере двух серий графитонаполненного полигидроксиэфира (ПГЭ-Гр) [1, 7].

Использованы две серии композитов ПГЭ-Гр: с неактивированным (ПГЭ-Гр-I) и активированным смесью серной и азотной кислот (ПГЭ-Гр-II) наполнителями. Подробности получения композитов ПГЭ-Гр приведены в [1, 7]. Каждая серия включала композиты с объемным содержанием графита $\varphi_v=0,0088-0,176$.

Ударные испытания по методике Шарпи образцов с острым надрезом (длина надреза $a=0,22$ мм) композитов ПГЭ-Гр выполнены на маятниковом копре, снабженном пьезоэлектрическим датчиком нагрузки, сигнал с которого непосредственно подавался на запоминающий осциллограф модели С8-13. Такая установка позволяет получить диаграмму нагрузка-время ($P-t$) и по ней рассчитать модуль упругости E [8] и напряжение разрушения σ_p [9]. Все испытания выполнены при температуре 293 К.

Величина критической скорости освобождения энергии деформации G_{Ic} рассчитывалась по данным испытаний образцов с надрезом согласно известному соотношению линейной механики разрушения [10]:

$$G_{Ic} = \frac{\pi a \sigma_p^2}{E}. \quad (1)$$

Как известно [11, 12], мультифрактальные диаграммы обычно строятся в координатах $\alpha-f$, где α – скейлинговый показатель, характеризующий концентрацию сингулярностей; f – размерность сингулярностей α . Величина α представляет собой распределение «размерностей процесса», что позволяет связать ее с энергетическими характеристиками этого процесса (например разрушения), а f описывает спектр размерностей для фрактала опоры (например поверхности разрушения). Соотношение между α и f имеет вид [11, 12]

$$(q-1)D_q = q\alpha(q) - f(q), \quad (2)$$

где q – индекс, D_q – размерность, зависящая от q (размерность Реньи).

При $q=0$ $f+2=D_0$, где D_0 – хаусдорфова размерность. Для двух указанных выше фракталов в качестве D_0 приняты размерности каркаса частиц наполнителя D_k и структуры полимерной матрицы d_f , методы оценки которых подробно описаны в работе [1]. Вторая по величине размерность D_1 (при $q=1$, информационная размерность) характеризует наибольший субфрактал, который может быть границей всего мультифрактала, поверхностью разрушения и т.д. [12]. Из

уравнения (2) следует, что при $q=1$ $\alpha=f$. Р. Meakin [13] получил соотношение, связывающее «меру процесса» α с удельной энергией G_{Ic} :

$$G_{Ic} = L_{cp}^{\alpha-2}, \quad (3)$$

где L_{cp} – усредненный размер образца.

На рис. 1 даны диаграммы α - f для обоих мультифракталов, составляющих структуру дисперсно-наполненных полимерных композитов (каркаса частиц наполнителя и полимерной матрицы), где значения α рассчитаны по уравнению (3), а величины f для каркаса частиц наполнителя и полимерной матрицы определены как (D_k-2) и (d_f-2) соответственно, [12]. Как можно видеть из графиков на рис. 1, приведенные зависимости α - f по своему внешнему виду являются частью общей «куполообразной» мультифрактальной диаграммы α - f и представляют собой ее участок, отвечающий хрупкому разрушению. Последнее ожидалось в силу хрупкого разрушения образцов с острым надрезом в ударных испытаниях [7]. Очевидно, что в такой трактовке одному значению α соответствуют две величины f – для каркаса частиц наполнителя и полимерной матрицы. Учитывая уравнение (3), можно сказать, что пластичность композита G_{Ic} определяют и D_k , и d_f . Роль полимерной матрицы в этой ситуации очевидна – величина G_{Ic} контролируется уровнем локальной пластической деформации, которая реализуется в полимерной матрице композита и зависит от характеристик последней. Роль каркаса частиц наполнителя заключается в видоизменении этих характеристик («возмущении» структуры полимерной матрицы). Следует предположить, что для каркаса частиц наполнителя первым субфракталом с размерностью D_1 будет поверхность частиц наполнителя, характер которой зависит от степени агрегации исходных частиц наполнителя [14]. Поскольку, как отмечалось выше, D_1 соответствует условию $\alpha=f$ и фрактальная размерность поверхности частиц наполнителя $d_n=2+f$, то $d_n=2+\alpha$. Сравнивая это соотношение с уравнением (3), можно видеть, что пластичность композита определяется величиной d_n :

$$G_{Ic} = L_{cp}^{d_n-4}. \quad (4)$$

В свою очередь, пластичность полимерной матрицы определяется ее структурой, а именно, плотностью сетки макромолекулярных зацеплений [15], которую можно трактовать в рамках упомянутой выше кластерной модели [16]. В этом случае величина G_{Ic} может быть выражена следующим образом [15]:

$$G_{Ic} = N_{эф} E_{акт}, \quad (5)$$

где $N_{эф}$ – эффективное число полимерных цепей на поперечное сечение образца, $E_{акт}$ – энергия активации разрыва макромолекулы.

Величина $N_{эф}$ определяется следующим образом [15]:

$$N_{эф} = \frac{\sqrt{2/3} \pi \rho l_{cm} N_A}{M_{cm} n_{cm}^{1/2}}, \quad (6)$$

где ρ – плотность полимера, l_{cm} – длина статистического сегмента, N_A – число Авогадро, M_{cm} – молекулярная масса статистического сегмента, n_{cm} – число статистических сегментов между узлами зацеплений.

Молекулярная масса $M_{кл}$ участка цепи между кластерами и плотность кластерной сетки $\nu_{кл}$ связаны между собой так [17]:

Р и с. 1. Мультифрактальные диаграммы α - f (по-яснения в тексте) для каркаса частиц наполнителя (1,2) и полимерной матрицы (3,4) композитов ПГЭ-Гр-I (1,3) и ПГЭ-Гр-II (2,4)

$$M_{кл} = \frac{\rho N_A}{v_{кл}}. \quad (7)$$

Кроме того, можно использовать два следующих соотношения [18]:

$$n_{см} = \frac{M_{кл}}{M_{см}}; \quad (8)$$

$$n_{см} = \frac{2}{Sl_{см}v_{кл}}, \quad (9)$$

где S – площадь поперечного сечения макромолекулы.

Сочетание уравнений (4)-(9) позволяет получить соотношение, описывающее изменение $v_{кл}$ (т.е. степень «возмущения» структуры полимерной матрицы) при введении дисперсного наполнителя:

$$v_{кл} = \frac{L_{ср}^{2(d_n-4)} S}{\frac{4}{3} \pi l_{см} E_{акт}^2}. \quad (10)$$

Уравнение (10) определяет те характеристики, от которых зависит изменение структуры полимерной матрицы и, следовательно, свойств полимерного композита [6]. Отметим, что величина $v_{кл}$ зависит не только от характеристик наполнителя (d_n), но и молекулярных показателей матричного полимера (S и $l_{см}$). Кроме того, величина $v_{кл}$ зависит (и достаточно сильно) от $E_{акт}$. Оценки величины $E_{акт}$ методом совмещения дали значения $\sim 0,25 \times 10^{-15}$ Дж для ПГЭ-Гр-I и $\sim 0,74 \times 10^{-15}$ Дж для ПГЭ-Гр-II, что на три порядка больше энергии диссоциации связи С-С и на два порядка – значений $E_{акт}$, учитывающих конформационные изменения цепи при ее деформировании [15]. Понятно, что такое различие обусловлено включением в полученные нами величины $E_{акт}$ вклада пластических деформаций, и указанное различие типично для подобных оценок [19]. Необходима дальнейшая работа для выяснения факторов, определяющих величину $E_{акт}$, и вида, связывающего эти факторы и $E_{акт}$ аналитического соотношения.

Величина $L_{ср}$ была оценена как среднее арифметическое размеров образца (длины, ширины и толщины), величина d_n рассчитывалась из уравнения (4), а значения $l_{см}$ получены согласно уравнению [17]

$$l_{см} = l_0 C_{\infty}, \quad (11)$$

где l_0 – длина скелетной связи основной цепи; C_{∞} – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости цепи [20]. Параметры S , l_0 и C_{∞} взяты из литературных источников [20-22].

Р и с. 2. Соотношение между экспериментальной $v_{кл}^э$ и рассчитанной по уравнению (10) $v_{кл}^T$ плотностью кластерной сетки зацеплений для композитов ПГЭ-Гр-I (1) и ПГЭ-Гр-II (2)

Сравнение экспериментальных $v_{кл}^э$ и рассчитанных по уравнению (10) $v_{кл}^T$ величин плотности кластерной сетки зацеплений для обеих серий композитов ПГЭ-Гр приведено на рис. 2. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента, а причины достаточно большого, но симметричного разброса данных $v_{кл}^T$ будут рассмотрены ниже.

Уравнение (10) имеет ряд достоинств и недостатков. Укажем некоторые из них. К достоинствам следует отнести точную идентификацию факторов, влияющих на степень «возмущения» структуры полимерной матрицы. После получения упомянутого выше аналитического соотношения для $E_{акт}$ уравнение (10) не будет содержать эмпирических (подгоночных) коэффициентов, что делает его перспективным для целей компьютерного моделирования структуры и свойств дисперсно-наполненных полимерных композитов. К не-

достаткам (скорее, технического характера) следует отнести очень сильную зависимость $v_{кл}^T$ от d_n , что и определило довольно большой разброс на графике (см. рис. 2), а также не очень точную идентификацию параметра L_{cp} в работах [12, 13].

Учитывая отмеченную выше важность фрактальной размерности поверхности частиц наполнителя d_n , рассмотрим факторы, влияющие на ее величину. Как известно [1, 23], в компози- тах ПГЭ-Гр протекает процесс агрегации исходных частиц наполнителя, который можно оха- рактеризовать двумя параметрами – фрактальной размерностью каркаса частиц наполнителя D_k , характеризующей их распределение по размерам, и параметром агрегации $K(p)$, который служит показателем среднего увеличения размера агрегатов частиц наполнителя (методика оп- ределения $K(p)$ приведена в работах [1, 24]). Кроме того, поскольку процесс агрегации усили- вается по мере роста ϕ_n [23], то и этот показатель может служить одной из характеристик сте- пени агрегации частиц наполнителя. На рис. 3 и 4 приведены зависимости d_n от D_k и $K(p)$ соот- ветственно (зависимость $d_n(\phi_n)$ приведена в работе [23]). Рисунки демонстрируют, что оба ука- занных фактора воздействуют на величину d_n – их увеличение приводит к росту d_n . Зависи- мость $d_n(D_k)$ линейна и относительно слаба, тогда как при малых $K(p)$ происходит значительное увеличение d_n , но при $K(p)$ порядка 3×10^{-2} это увеличение существенно замедляется. Экстрапо- ляция графиков $d_n(\phi_n)$ к $\phi_n=0$ дает приближенную меру фрактальной размерности поверхности частиц исходного наполнителя [23], и из этой экстраполяции следует, что активация графита существенно снижает d_n . Следовательно, наиболее сильно на величину d_n влияют фрактальная размерность поверхности частиц исходного наполнителя, а при малых ϕ_n (которым соответст- вуют малые $K(p)$) – средний размер частиц. Более слабое влияние оказывают распределение частиц наполнителя по размерам (D_k) и степень наполнения при $\phi_n \geq 0,10$.

Р и с. 3. Зависимость фрактальной размерности d_n поверхности агрегатов частиц наполнителя от фрактальной размерности D_k каркаса частиц на- полнителя для композитов ПГЭ-Гр-I (1) и ПГЭ-Гр- II (2)

Р и с. 4. Зависимость фрактальной размерности d_n поверхности агрегатов частиц наполнителя от па- раметра агрегации $K(p)$ для композитов ПГЭ-Гр-I (1) и ПГЭ-Гр-II (2)

Таким образом, использование концепции структуры полимерного дисперсно- наполненного композита как совокупности двух фракталов (мультифракталов) совместно с ме- тодами фрактального анализа и сеточными моделями позволило вывести аналитическое соот- ношение, определяющее степень «возмущения» структуры полимерной матрицы, и факторы, на нее влияющие. Продемонстрирована важность состояния поверхности частиц наполнителя и степени их агрегации. Выполнен предварительный анализ факторов, влияющих на величину фрактальной размерности поверхности агрегатов частиц наполнителя.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Козлов Г.В., Микитаев А.К. Новый подход к фрактальным размерностям структуры полимерных дисперсно-наполненных композитов // Механика композиционных материалов и конструкций. 1996. Т. 2. № 3-4. С. 144-157.
2. Sanditov D.S., Kozlov G.V., Belousov V.N., Lipatov Yu.S. The model of fluctuation free volume and cluster model of amorphous polymers // Ukrain. Polymer J. 1992. V. 1. № 3-4. P. 241-258.
3. Белошенко В.А., Козлов Г.В., Лунатов Ю.С. Механизм стеклования сетчатых полимеров // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 10. С. 2903-2906.
4. Козлов Г.В., Новиков В.У. Физические основы охрупчивания полимерных дисперсно-наполненных композитов // Прикладная физика. 1997. № 1. С. 95-101.
5. Новиков В.У., Козлов Г.В. Фрактальная параметризация структуры наполненных полимеров // Механика композитных материалов. 1999. Т. 35. № 3. С. 269-290.
6. Chow T.S. Prediction of stress-strain relationships in polymer composites. // Polymer. 1991. V. 32. № 1. P. 29-33.
7. Козлов Г.В., Абаев А.М., Новиков В.У., Комалов А.С. Свойства наполненного графитом полигидроксиэфира в условиях ударного нагружения // Материаловедение. 1997. № 5. С. 31-35.
8. Козлов Г.В., Шетов Р.А., Микитаев А.К. Методики измерения модуля упругости в ударных испытаниях полимеров. // Высокомолекулярные соединения. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1109-1110.
9. Козлов Г.В., Шетов Р.А., Микитаев А.К. Определение предела вынужденной эластичности при ударном нагружении полимеров по методу Шарпи // Высокомолекулярные соединения. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 2012-2013.
10. Бакнелл К.Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981. 328 с.
11. Halsey T.C., Jensen M.N., Kadanoff L., Procaccia I., Shraiman B.I. Fractals measures and their singularities: the characterization of strange sets // Phys. Rev. A: 1986. V. 33. № 2. P. 1141-1151.
12. Williford R.E. Multifractal fracture // Scr. Met. 1988. V. 22. № 11. P. 1749-1754.
13. Meakin P. Stress distribution for a rigid fractal embedded in a two-dimensional elastic medium // Phys. Rev. A. 1987. V. 36. № 1. P. 325-331.
14. Avnir D., Farin D., Pfeifer P. Chemistry in noninteger dimensions between two and three. II. Fractal surfaces of adsorbents // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 7. P. 3566-3571.
15. Mikos A.G., Peppas N.A. Polymer chain entanglements and brittle fracture: 2. Autohesion of linear polymers // Polymer. 1989. V. 30. № 1. P. 84-91.
16. Машиков Н.И., Сердюк В.Д., Козлов Г.В., Гладышев Г.П. Оценка напряжения разрушения полиэтилена высокой плотности, модифицированного высокодисперсной смесью Fe и FeO, в условиях ударного нагружения // Вопросы оборонной техники: 1991. Сер. 15. Вып. 3. № 97. С. 13-15.
17. Козлов Г.В., Новиков В.У. Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров. М.: Классика, 1998. 112 с.
18. Козлов Г.В., Темираев К.Б., Шетов Р.А., Микитаев А.К. Влияние структурных и молекулярных характеристик на молекулярную подвижность в диблоксополимерах олигоформаль 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана-олигосульфен фенолфталеина // Материаловедение. 1999. № 2. С. 34-39.
19. Берри Дж.П. Разрушение стеклообразных полимеров // Разрушение. Т. 7. Под ред. Г.М. Либовиц. М.: Мир, 1976. С. 7-65.
20. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992. 384 с.
21. Aharoni S.M. On entanglements of flexible and rodlike polymers // Macromolecules: 1983. V. 16. № 9. P. 1722-1728.
22. Aharoni S.M. Correlations between chain parameters and failure characteristics of polymers below their glass transition temperature. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2624-2630.
23. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Лунатов Ю.С. Моделирование процессов агрегации частиц наполнителя в полимерных композициях в рамках моделей необратимой агрегации // Докл. НАН Украины. 1999. № 11. С. 128-132.
24. Sumita M., Tsukumo Y., Miyasaka K., Inohikawa K. Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. № 5. P. 1758-1764.