

УДК 541.64+669.017

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОХРУПЧИВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ

Г. В. Козлов, В. У. Новиков

Московский государственный открытый университет
Центр композиционных материалов, Москва, Россия

Предложена модель для объяснения охрупчивания полимерных композитов, в которой наполнитель модифицирует структуру матрицы, при этом свойства композита определяются характеристиками такой матрицы. Показано, что причина охрупчивания в уменьшении степени локального порядка полимерной матрицы и увеличении размера критического структурного дефекта.

Эффект снижения вязкости полимеров (охрупчивания) при введении в них дисперсных наполнителей хорошо известен и для его объяснения существует ряд концепций [1, 2]. Особенно наглядно эффект охрупчивания прослеживается в ходе ударных испытаний полимерных композитов [1]. Так, в работе [3] было показано, что при введении в аморфный стеклообразный полимер полигидроксиэфир (ПГЭ) до 40 мас. % дисперсного графита (Гр) происходит уменьшение ударной вязкости A_p образцов без надреза в 4—7 раз, причем этот эффект более ярко выражен для композиций ЛГЭ-Гр, в которых поверхность наполнителя

не подвергалась обработке, и поэтому наблюдался низкий уровень адгезии матрицы к наполнителю. Для объяснения эффекта охрупчивания в полимерных композитах, в которых наполнитель непосредственно не передает нагрузку, мы предлагаем модель, основным постулатом которой будет следующее. Роль наполнителя заключается в модификации структуры полимерной матрицы, а свойства композита определяются только структурными характеристиками такой модифицированной матрицы. Для описания структурных изменений полимерной матрицы использована кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров [4, 5], а также принципы синергетики деформируемого твердого тела и фрактального анализа [6—10].

В качестве полимерной матрицы использован ПГЭ на основе диана с приведенной вязкостью 0,5%-го раствора в хлороформе 0,44 дЛ/г при 293 К. Для получения наполненных композиций ПГЭ растворяли в смеси двух растворителей (1,4-диоксана и *N, N*-диметилацетамида с соотношением 1:1 по массе) и получали 17%-й раствор полимера. В раствор добавляли требуемое количество графита марки ГЛ-1 и после этого высаждали смесь в воду. Полученный порошок (с содержанием графита 2, 4, 5, 10, 20 и 40 мас. %) сушили в вакууме при 333 К до постоянной массы. Затем смесь экструдировали при температуре 473—493 К на шнековом экструдере и гранулировали. Образцы для ударных испытаний, с размерами согласно ГОСТ 4647—80, типоразмер II, получали литьем под давлением гранулята при температуре 493 К.

В эксперименте использовали две серии графитонаполненного ПГЭ: с неактивированным (ПГЭ-Гр-I) и активированным смесью серной и азотной кислот в соотношении 1:1 по объему (ПГЭ-Гр-II) наполнителем. Активацию графита проводили следующим образом. К 122 г графита добавляли 300 мл смеси кислот и через 40 мин нагревали до кипения. После 30 мин кипения взвесь охлаждали, и графит промывали водой до отсутствия в промывных водах ионов SO_4^{2-} . Затем графит сушили в вакууме до постоянной массы при 343 К. Полученный наполнитель просеивали через сито.

Ударные испытания по методике Шарпи образцов без надреза и с острым надрезом длиной $a = 0,22$ мм выполнены на маятниковом копре, снабженном пьезоэлектрическим датчиком нагрузки, сигнал с которого непосредственно выводился на запоминающий осциллограф модели С8-13. Такая установка позволяет получить диаграмму нагрузка—время ($P-t$) и по ней контролировать тип разрушения. Надрезы наносились вдавливанием в образец острозаточенного лезвия, и их длина контролировалась на поверхности разрушения образцов с помощью оптического микроскопа Zeiss (точность $+0,02$ мм). Все испытания выполнены при температуре 293 К. Необходимые для дальнейших расчетов структурные и механические параметры приведены в работе [3].

Как известно [11], ударная вязкость полимеров (дисперсно-наполненный композит рассматривается как полимер с видоизмененной структурой) определяется уровнем диссипации энергии удара механизмами пластической деформации. Это обстоятельство позволяет использовать для оценки фрактальной размерности поверхности разрушения d_p следующее соотношение [6, 7]:

$$d_p = 2 - [\ln(1 - \eta)] / \ln k, \quad (1)$$

где η — доля энергии, расходуемой в диссипативных процессах;
 k — коэффициент автомодельности структуры.

Использование уравнения (1) предполагает, что диссипация энергии удара является единственной причиной фрактальности поверхности разрушения, иначе говоря диссипация энергии удара механизмами пластической деформации является единственным источником вязкости полимера. Для полимеров последнее допущение справедливо с высокой степенью приближения — следующий

по уровню энергетических затрат механизм диссипации энергии (разрыв цепей) поглощает энергии на три порядка меньше [12].

Затем рассмотрим физический смысл параметров η и k , входящих в уравнение (1), применительно к полимерам. В рамках фрактальной концепции пластичности полимеров [13] было показано, что в последних пластической деформации подвергается только часть объема $(1 - X)$, а в работах [8, 14] экспериментально и теоретически было продемонстрировано, что указанную часть объема составляют плотноупакованные области полимера, т. е. кластеры [4, 5]. Это условие можно записать следующим образом:

$$(1 - X) = \varphi_{\text{кл}},$$

где $\varphi_{\text{кл}}$ — относительная доля кластеров.

Поскольку эффект охрупчивания (уменьшения A_p сопровождается одновременным понижением η [7], и $(1 - X)$ [15], то с учетом одинаковых границ вариации η и $(1 - X)$ (от 0 до 1) можно предположить следующее тождество:

$$\eta = (1 - X) = \varphi_{\text{кл}}.$$

В работах [9, 10] было показано, что для кластерной структуры полимеров коэффициент автомодельности k равен характеристическому отношению C_∞ , которое является показателем гибкости полимерной цепи. Для ПГЭ $C_\infty = 5$ [10] и далее предполагается, что введение наполнителя не изменяет величины C_∞ . С учетом сделанных выше допущений уравнение (1) принимает вид:

$$d_p = 2 - \left[\ln(1 - \varphi_{\text{кл}}) \right] / \ln C_\infty. \quad (2)$$

Поскольку $(1 - \varphi_{\text{кл}})$ представляет собой относительную долю рыхлоупакованной матрицы $\varphi_{\text{рм}}$, то уравнение (2) можно записать в эквивалентной форме:

$$d_p = 2 - (\ln \varphi_{\text{рм}}) / (\ln C_\infty) = 2 - \ln X / \ln C_\infty, \quad (3)$$

где X — доля объема полимера, подвергающаяся упругому деформированию [13].

Ударная вязкость A_p является линейной функцией d_p для полимеров [16], и поэтому калибровочный график $A_p(d_p)$ можно построить следующим образом. При $d_p = 2$, т. е. для гладкой поверхности разрушения или классической трещины Гриффитса [7], $A_p = 0$ [16]. Если образец не разрушается в ударных испытаниях, то мы полагаем, что для него реализуется сверхпластичное состояние, условием достижения которого является [17]:

$$\left[2(1 - \mu) / (1 - 2\mu) \right] = 40, \quad (4)$$

где μ — коэффициент Пуассона.

Определив величину μ из соотношения (4), можно оценить предельную величину d_p , при которой еще возможно разрушение [17].

$$d_p = \left[2(1 + 4\mu) \right] / (1 + 2\mu).$$

Выше этого значения, равного $\sim 2,96$, полимер не разрушается, и поэтому величину A_p^{max} для такого образца можно определить как отношение энергии

всей шкалы прибора (1 Дж) к поперечному сечению образца (24 мм²), что в нашем случае дает $A_p^{\max} = 41,7$ кДж/м². Построенный таким образом калибровочный график приведен на рис. 1. Его применение позволяет оценить теоретические значения ударной вязкости A_p^T использованием величин d_p^d , рассчитанных по уравнениям (4) или (5), и сравнить их с экспериментальными значениями $A_p^{\text{э}}$ ($A_p^{\text{э}}$, рис. 2). Как видно из приведенного на рис. 2 соотношения, предложенная модель хорошо описывает экспериментальные результаты, полученные при ударных испытаниях композиций ПГЭ-Гр.

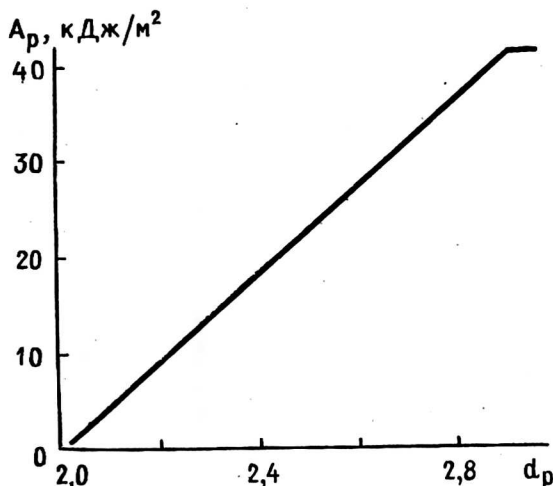


Рис. 1. Схематическая зависимость ударной вязкости A_p от фрактальной размерности поверхности разрушения d_p для полимеров

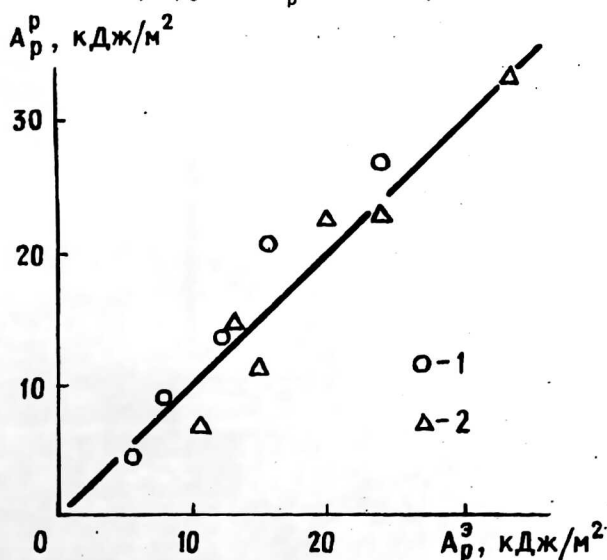


Рис. 2. Сравнение экспериментальных $A_p^{\text{э}}$ и рассчитанных из уравнений (4) и (5) и рис. 1 A_p^p величин ударной вязкости для композитов ПГР-Гр-I (1) и ПГР-Гр-II (2)

На первый взгляд представляется, что рассмотренная выше модель не учитывает влияния критического структурного (или искусственного — надреза) дефекта на величину A_p , хотя оно общеизвестно [1, 18]. Тем не менее, это не так, и модель позволяет количественную (хотя на этой стадии и эмпирическую)

трактовку указанного эффекта. Поскольку мы рассматриваем процесс диссипации энергии удара как потерю кластерами устойчивости в поле механических сил, то это означает, что необходимо приложить энергию, равную энергетическому барьеру ассоциации сегментов в кластеры [19]. Необходимая для ассоциации (диссоциации) одного сегмента к кластеру энергия U_c дается так:

$$U_c = \left[(Gb^2 l_{ст}) / 4\pi(1 - \mu) \right] \ln(r/r_0), \quad (5)$$

где G — модуль сдвига;

b — вектор Бюргерса;

$l_{ст}$ — длина сегмента в кластере, принимается равной длине статистического сегмента;

r и r_0 — радиусы внешнего и внутреннего силовых полей дефекта, соответственно. Величина r/r_0 обычно принимается равной ~ 10 [20].

Методики расчета величин G , $l_{ст}$ и μ даны в работе [20], а значения b определены из следующего соотношения [21]:

$$b = (52,2/C_\infty)^{1/2}, \text{ \AA}. \quad (6)$$

Число сегментов в кластерах на единицу объема полимера принимается равным плотности кластерной сетки V_3 [4, 5], и поэтому удельная энергия на единицу объема U , требуемая для потери кластерами устойчивости, равна

$$U = U_c, V_3. \quad (7)$$

Поскольку величина A_p принимается в расчете на единицу площади, а не объема, то максимальное теоретическое значение A_p можно аппроксимировать следующим образом:

$$A_p^T \cong U^{2/3}. \quad (8)$$

На рис. 3 приведены зависимости теоретических A_p^T и экспериментальных $A_p^э$ величин ударной вязкости для композиций ПГР-Гр-I и ПГР-Гр-II. Обращают на себя внимание два наблюдения: первое показывает, что $A_p^э$ существенно ниже A_p^T и этот эффект следует отнести на счет существования в полимерах макроскопических дефектов, значительно снижающих их механические показатели [22]; второе — основано на сравнении величин A_p^T для композиций с обработанным и необработанным наполнителем, которое наглядно демонстрирует важность межфазной адгезии для предельных механических свойств полимерных композиций. Приведенные на рис. 3 кривые показывают большой потенциал увеличения пластичности рассматриваемых композитов и указывают пути их реализации.

Исходя из приведенных выше результатов, мы можем ввести коэффициент ослабления $K_{осл}$, обусловленный наличием макроскопических дефектов, определив его как

$$K_{осл} = A_p^T / A_p^э. \quad (9)$$

На рис. 4 показаны зависимости $K_{осл}$ от размера критического структурного дефекта $a_{кр}$, взятого по данным работы [3]. Как и предполагалось, наблюдается

увеличение $K_{осл}$ по мере роста $a_{кр}$ и при $a_{кр} = 0$ $K_{осл} = 1$, т. е. при этих условиях достигается тождество $A_p^э = A_p^T$. Причины разных наклонов зависимостей $K_{осл}(a_{кр})$ не совсем ясны. Это может быть вызвано и погрешностями оценки $a_{кр}$, но более вероятно, что причиной является ограниченность описания жесткости дефекта только величиной $a_{кр}$. В этом случае более точным будет использование коэффициента концентрации напряжения у вершины дефекта [15].

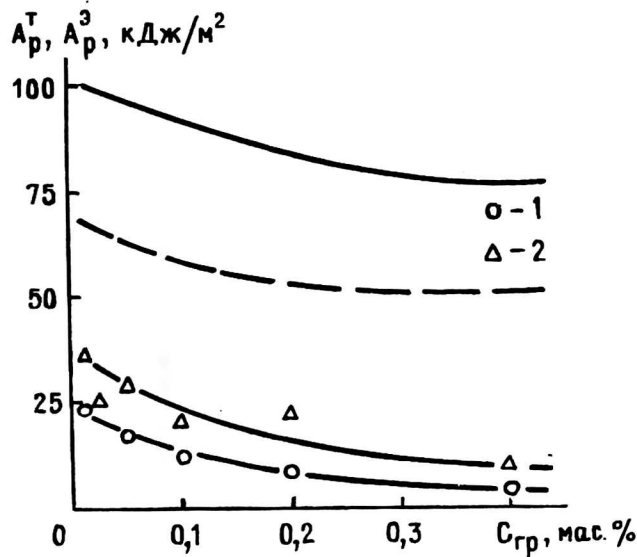


Рис. 3. Зависимости максимальных теоретических A_p^T (1, 2) и экспериментальных $A_p^э$ (3, 4) значений ударной вязкости от содержания графита $C_{гр}$ для композиций ПГР-Гр-I (2, 4) и ПГР-Гр-II (1, 3)

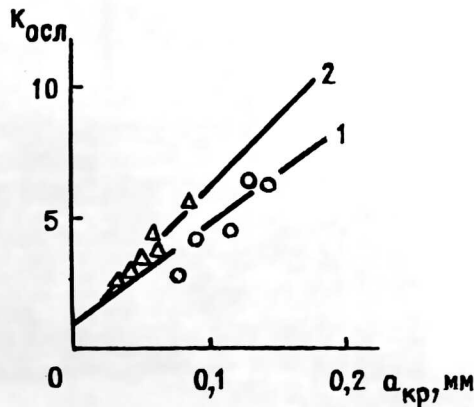


Рис. 4. Зависимости коэффициента ослабления $K_{осл}$ от длины критического структурного дефекта $a_{кр}$ для композиций ПГР-Гр-I (1) и ПГР-Гр-II (2)

Корректность предлагаемого положения можно проверить на примере ударных испытаний двух серий образцов с острым надрезом композиции ПГР-Гр.

Длина острого надреза ($\sigma = 0,22$) принималась в качестве $\sigma_{кр}$, и из графиков рис. 4 определялся соответствующий коэффициент ослабления, а затем из уравнения (9) оценивались величины ударной вязкости A_p^H для образцов с острым надрезом. Поскольку очевидно, что нанесение острого надреза не изменяет структуру полимерной матрицы и, следовательно, не влияет на величину A_p [уравнение (5—8)].

Таким образом, предложена новая модель для описания свойств дисперсно-наполненных полимерных композитов, в частности эффекта охрупчивания. В основу этой модели положено предположение, что введение наполнителя видоизменяет структуру полимерной матрицы, которая и контролирует свойства композита. Количественное описание матрицы дано в рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров. Рассчитанные согласно предложенной модели величины A_p хорошо согласуются с экспериментом. Основными причинами охрупчивания являются уменьшение степени локального порядка полимерной матрицы и увеличение размера критического структурного дефекта. Обе причины обусловлены введением наполнителя. Модель также позволяет оценить допустимые границы улучшения свойств полимерных композитов и указать пути их реализации.

Л и т е р а т у р а

1. Brown S. K. // Brit. Polymer J., 1982. V. 14. № 3. P. 1—13.
2. Chow T. S. // Polymer, 1991. V. 32. № 1. P. 29—33.
3. Козлов Г. В., Микитаев А. К., Абаев А. М. и др. Деп. в НИИТИ. — г. Черкассы, 12.11.1993, № 2786—В93.
4. Белоусов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К. и др. // ДАН СССР, 1990. Т. 313. № 3. С. 630—633.
5. Sanditov D. S., Kozlov G. V., Belousov V. N. and etc. Ukrain. // Polymer J., V. 1. T. 3—4. P. 241—258.
6. Баланкин А. С., Иванова В. С., Бреусов В. П. // ДАН СССР, 1992. Т. 332. № 6. С. 1080—1085.
7. Изотов А. Д., Баланкин А. С., Лазарев В. Б. // Неорганические материалы, 1993. Т. 29. № 7. С. 883—893.
8. Баланкин А. С., Бугримов А. Л., Козлов Г. В. и др. // ДАН СССР, 1992. Т. 326. № 3. С. 363—466.
9. Novikov V., Gazaev V., Kozlov G. Second Symp. "Advances in Struc. and Heterog. Cont. Abstract. Aug. 14—16, 1995: — Moscow, Russia. P. 45.
10. Козлов Г. В., Газаев М. А., Новиков В. У. и др. Деп. в ВИНТИ, Москва, 3.11.1995. № 9244—В95.
11. Козлов Г. В., Сандитов Д. С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. — Новосибирск, 1994. — 261 с.
12. Berry J. P. J. Polymer Sci., 1961. V. 50. № 153. P. 107—115.
13. Баланкин А. С., Бугримов А. Л. // Высокомолекулярные соединения А. 1992. Т. 34. № 10. С. 135—139.
14. Алексанян Г. Г., Берлин Ал. Ал., Гольданский А. В. и др. // Химическая физика, 1986. Т. 5. № 9. С. 1225—1234.
15. Козлов Г. В., Сердюк В. Д., Белошенко В. А. // Механика композитных материалов, 1994. Т. 30. № 5. С. 691—695.
16. Новиков В. У., Козлов Г. В. Фрактальный анализ процесса разрушения полимеров и полимерных композитов. — М.: Наука, 1996. — 142 с.
17. Баланкин А. С. Синергетика деформируемого тела. Ч. 1. — М.: МО СССР, 1991. — 404 с.
18. Novikov V., Kozlov G., Buryan O. Third Russian-Chinese Sump., Kaluga, Russia, Oct. 9—12, 1995. P. 319.
19. Козлов Г. В., Сердюк В. Д., Коса П. Н.: Матер. науч.-техн. конф. по естественным наукам. — г. Нальчик: КБГУ, 1992. С. 61—62.
20. Сандитов Д. С., Козлов Г. В., Белоусов В. Н. и др. // Физика и химия стекла, 1994. Т. 20. № 1. С. 3—13.
21. Сандитов Д. С., Козлов Г. В. // Физика и химия стекла, 1993. Т. 19. № 4. С. 593—601.
22. Белоусов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К. // ДАН СССР, 1983. Т. 270. № 5. С. 1120—1123.

**PHYSICAL BASES OF EMBRITTLEMENT POLYMERIC
DISPERSE-FILLED COMPOSITES**

G. V. Kozlov, V. U. Novikov

Moscow state open university.
Centre of composite materials, Moscow, Russia

Model for an explanation of embrittlement polymeric is offered composites, in which the filler modifies structure matrixes, thus the properties of a composite are defined (determined) by the characteristics of such matrix. Is shown, that the reason of embrittlement in reduction of a degree of the local order of a polymeric matrix and increase of the size of critical structural defect.