

ПРОЯВЛЕНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ

Показана принципова можливість інтерпретації результатів механічних випробувань відносно прояви наноструктури полімерних композиційних матеріалів. Досліджено якісний та кількісний взаємозв'язок результатів дослідження механічних властивостей з геометричними параметрами складових часток наповнювача полімерного композиційного наноматеріалу.

IMPLICATION OF NANOSTRUCTURE OF POLYMERIC COMPOSITES AT MECHANICAL TRIALS

Principle possibility of interpretation of the results of mechanical trials about implication of nanostructure of polymeric composites is shown. Qualitative and quantitative connection of the results of studying the mechanical properties with geometrical parameters of filler components of polymeric composite is investigated.

Современный период научно-технического прогресса ассоциируется с настолько повышенным интересом к исследованиям в области наноматериалов и нанотехнологий, что естественным показателем престижа страны является наличие целевой национальной программы, которая с 2009 года принята Украиной [1]. По мнению братьев Марка и Даниэля Ратнеров [2], известных популяризаторов нанотехнологий, процесс нанопроизводства не нов, так как игра цветом большей части средневековых витражей церквей и гончарных изделий объясняется отличием свойств материалов макроскопических от наноскопических, т.е. в зависимости от размера частицы золота могут быть оранжевыми, пурпурными, красными или зеленоватыми. В некотором смысле, первыми нанотехнологами были средневековые мастеровые, а не рабочие на современных заводах. Очевидно, что стеклодувы не понимали, почему то, что они делали с золотом, меняет его цвет, но мы сейчас это знаем благодаря возникновению специальных инструментов (микроскопия сканирующими зондами, спектроскопия, электронная микроскопия и т.п.), позволяющих видеть, измерять и манипулировать веществами на наноскопическом уровне. Эти средства познания все еще дороги и нетехнологичны, но их совершенствование продолжается.

В то же время, существует довольно большое разнообразие простых и доступных «традиционных» методов и средств измерения, такие как механические испытания, получившие широкое распространение при переработке полимерных композиционных материалов. Бытует мнение, что механические испытания являются относительно «грубым» инструментом. Но, возможно, вопрос применимости обусловлен адекватностью выбора соответствия между его разрешающей способностью и характеристиками объекта исследования.

Учитывая современные терминологические представления, характеризующие в качестве наноматериала структуры с размерами материальных частиц в диапазоне от 1 до 100 нм [2, 3], целесообразно попытаться переосмыслить интерпретацию результатов «традиционных» механических испытаний полимерных композиционных материалов. С целью повышения разрешающей способности предпочтительно использовать объекты с наиболее высокой способностью к деформированию, например, состоящий из эластомерной матрицы и дисперсного наполнителя (технический углерод, табл. 1 [3, 4]) композит, более известный под названием «РЕЗИНА».

Геометрические параметры технического углерода марки П803 хотя и выходят за условно принятый предел габаритов наночастиц [2], тем не менее, его применение обусловлено сохранением целостности восприятия результатов. В этом случае, резина, известная как наиболее крупнотоннажный полимерный композиционный материал, явля-

ется приемлемым объектом моделирования при механических исследованиях **полимерного композиционного наноматериала**.

Таблица 1 – Геометрические параметры технического углерода, используемого в качестве дисперсного наполнителя при моделировании полимерного композиционного наноматериала

Марка технического углерода	Средний диаметр частиц, нм	Удельная поверхность (геометрическая), м ² /г
П234	30 ± 2	100 ± 4
П324	40 ± 2	80 ± 3
П514	58 ± 5	53 ± 5
П705	99 ± 10	23 ± 3
П803	182 ± 20	15 ± 3

Данная работа неизбежно принимает во внимание сложившиеся исторические стереотипы и не ставит целью обобщение общеизвестных данных о механических свойствах полимерных композиционных материалов, представленных на примере резины. Она призвана, лишь акцентировать внимание исследователей на еще не востребуемые возможности «традиционных» методов механических исследований, способствуя расширению доступности процесса познания наноматериалов и нанотехнологий.

Хорошо известно [5, 6], что при эксплуатации полимерные изделия значительно чаще подвергаются деформации сжатия, чем растяжения. Однако в связи с трудностями анализа кривых сжатия образцов полимерных композиционных материалов, что обусловлено, главным образом, искажающим влиянием трения в контакте с поверхностями опоры и проблематичностью создания условий разрушения, общепринятым является исследование их механических свойств, вне зависимости от реальных условий эксплуатации, по кривым растяжения. Предполагая, при этом, что представленная зависимость между усилием и удлинением при растяжении дает всестороннее представление о свойствах композита и является косвенным показателем сопротивления его другим видам испытаний.

С точки зрения методологической все механические испытания регламентируются скоростью прироста усилия или удлинения образца, так как соотношение между ними характерно только для конкретного скоростного режима. Сопоставление результатов испытаний, рассмотрение которых предусматривается безотносительно влияния размеров поперечного сечения и длины образца, принято производить оперируя показателями, соответственно, напряжения (σ), т.е. нагрузка на единицу площади первоначального поперечного сечения ($\sigma = P/F_0$), и деформации (ε), как отношение прироста удлинения к первоначальной длине ($\varepsilon = \Delta l/l_0$). Обобщающим показателем испытываемого композита служит модуль упругости (E), который для полимерных материалов, в отличие от модуля упругости Юнга для металлов, является зависимой от множества факторов условной величиной. В строгом изложении модуль упругости (E) есть коэффициент пропорциональности между напряжением и деформацией ($\sigma = E\varepsilon$). При этом предполагается, что проявление характерных для полимеров релаксационных свойств, определяющих состояние равновесия между усилием и удлинением, происходит во времени (t) и интенсифицируется с ростом температуры (T) проведения испытаний.

Обобщая богатый опыт проведения «традиционных» механических испытаний полимерных композиционных материалов высокоэластичной природы, в условиях одноосного растяжения при фиксированной температуре окружающей среды ($T = \text{const}$) состояние образца в каждый момент времени будет определяться зависимостями [7-9]:

- ползучесть (крип) – увеличение деформации во времени при постоянном напряжении ($\sigma = \text{const}$), что соответствует $\varepsilon(t) = K\sigma^n$, где коэффициент K , состоящий в обратной зависимости к показателю модуля упругости (E), и коэффициент n , который пропорционален показателю гистерезиса (Γ);
- релаксация – уменьшение напряжения во времени при постоянной деформации ($\varepsilon = \text{const}$), что отвечает условию $\sigma(t) = D\varepsilon^{-m}$, где коэффициент D , пропорциональный

показателю модуля упругости (E), и коэффициентом m , который сохраняет пропорциональность показателю гистерезиса (Γ).

При этом эмпирические коэффициенты (K , D и n , m), используемые для описания временных зависимостей, характеризуются физическим смыслом и количественной оценкой (рис. 1), что наглядно демонстрирует пример композита с неизменным составом, но с различной степенью сшивки (γ).

Для упрощения последующего изложения из двух представленных зависимостей предлагается рассматривать только одну – ползучесть [15, 16], так как при качественной сопоставимости результатов она более информативна и является единственным видом механических испытаний по определению показателя долговременной прочности ($\sigma_p(t)$).

Данные, представленные на рис. 1, призваны отражать влияние «химической» составляющей структурных превращений на показатель ползучести K и отсутствие влияния на показатель n , так как исследовались композиты с неизменным составом, т.е. у которых при постоянстве объемного содержания дисперсного наполнителя ($V_d = 0,15$) сохраняется неизменность геометрических параметров наночастиц. При этом возникает естественный интерес к возможности проявления именно геометрических параметров наночастиц и выявления их взаимосвязи с показателями ползучести (K и n), т.е. «механической» составляющей наноструктуры композитов.

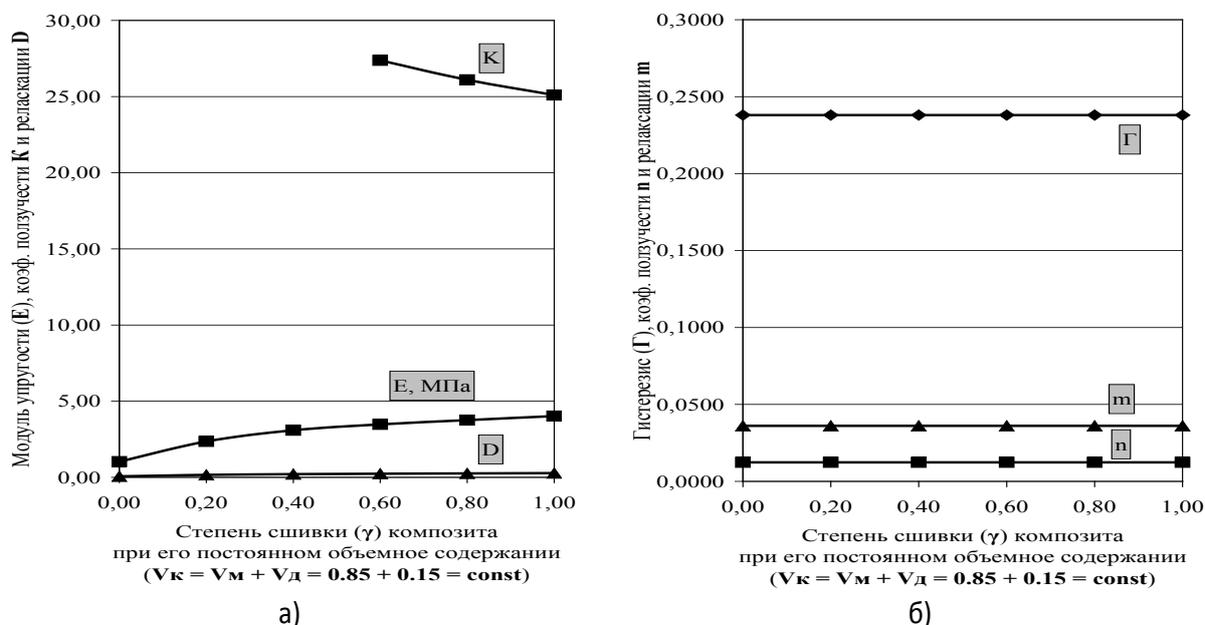


Рис. 1 – Взаимосвязь показателей модуля упругости (E), гистерезиса (Γ), ползучести (K и n) и релаксации (D и m) в зависимости от степени сшивки (γ) композита (V_k) при его постоянном объемном содержании матрицы (V_m) и дисперсного наполнителя (V_d)

Варьирование объемным содержанием (V_d) и геометрическими параметрами, характеризующимися средним диаметром (d_{cp}) и суммарной площадью поверхности (Φ_d), дисперсного наполнителя (рис. 2) демонстрирует качественную и количественную взаимосвязь между результатами механических испытаний, в данном случае ползучести, и полимерной наноструктурой.

Исходя из анализа представленных данных просматривается взаимосвязь, которая демонстрирует, что уменьшение размера наночастиц (d_{cp}), рассматриваемое в диапазоне от 30 вплоть до 182 нм (см. табл.), положительно влияет на коэффициент K и отрицательно на коэффициент n , (рис. 2, завис. $d_{cp} = 40$ нм и $d_{cp} = 99$ нм). Аналогично влияние повышения их объемного содержания (V_d), исследуемое в диапазоне от 0,02 до 0,50 об. долей, которое сопровождается увеличением геометрической площади поверхности дисперсного наполнителя (Φ_d). Условие обеспечения постоянства геометрической площади поверхности дисперсного наполнителя (Φ_d) положительно, по мере по-

вышения объемного содержания (V_d), влияет на коэффициент K , но не оказывает заметного влияния на коэффициент n (рис. 2, зависимость $\Phi_d = \text{const}$).

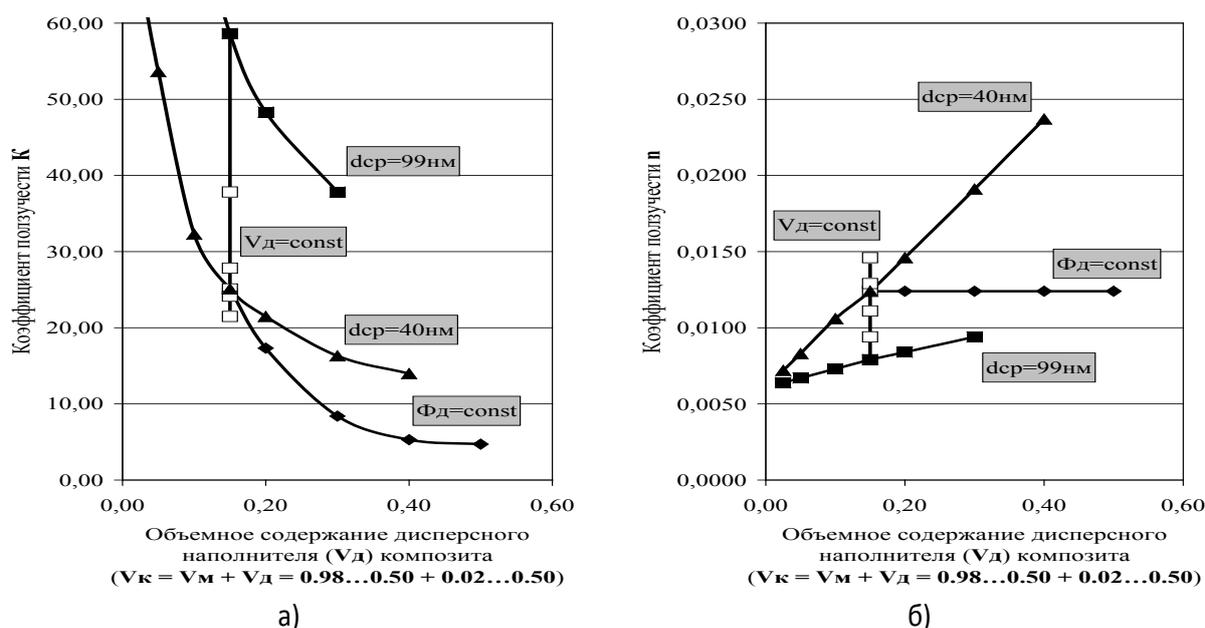


Рис. 2 – Взаимосвязь показателей ползучести K и n композита (V_k) в зависимости от объемного содержания матрицы (V_m) и дисперсного наполнителя (V_d), наночастицы которого представлены при различном среднем диаметре (d_{cp}), при постоянном объемном содержании ($V_d = \text{const}$) и суммарной площади поверхности ($\Phi_d = \text{const}$)

Существенно дополняет информацию для переосмысления интерпретации результатов механических испытаний данные о характере поведения коэффициентов ползучести K и n при исследовании объектов с постоянными «химическими» и «механическими» факторами, как-то степени сшивки ($\gamma = \text{const}$) и объемного содержания ($V_k = V_m + V_d = \text{const}$) композита, а также среднего диаметра ($d_{cp} = \text{const}$) и суммарной площади поверхности ($\Phi_d = \text{const}$) наночастиц. Учитывая явно выраженные анизотропные свойства модельных композитов, что обусловлено технологическими особенностями переработки их полимерной матрицы (преимущественное ориентирование высокомолекулярных цепей в направлении действия приоритетных сдвиговых усилий), данные объекты исследования приемлемо оценивать показателем угла направления (φ), который определяется как угловой град. между направлением переработки и нагружения. В данном случае значение показателя ориентации $\varphi = 0^\circ$ соответствует совпадению направлений переработки и нагружения, тогда как $\varphi = 90^\circ$ – их перпендикулярной направленности при механических испытаниях модельных образцов композитов (рис. 3).

Характер поведения коэффициента ползучести K (рис. 3, а) неизменно соответствует ранее обозначенной обратной (рис. 1, а) зависимости с модулем упругости (E), а, следовательно, является зависимым от многочисленных факторов, в том числе и от условий нагружения и характеристики образцов. Очевидной количественной взаимосвязи показателя K с геометрическими параметрами (d_{cp} и Φ_d) наночастиц не установлено.

Более информативным оказывается поведение коэффициента ползучести n (рис. 3, б), демонстрирующее явную количественную взаимосвязь с геометрическими параметрами (d_{cp} и Φ_d) наночастиц дисперсного наполнителя. Обобщая ранее приведенные данные (рис. 1, б, рис. 2, б и рис. 3, б) представляется возможность обозначить существование следующих эмпирических зависимостей: « $n - d_{cp}$ » (рис. 4, а) и « $n - \Phi_d$ » (рис. 4, б).

Неоднозначной является предлагаемая интерпретация характера поведения (рис. 4, а и рис. 4, б) коэффициента ползучести n в зависимости от геометрических пара-

метров частиц дисперсного наполнителя при постоянстве их объемного содержания ($V_{\delta} = \text{const}$).

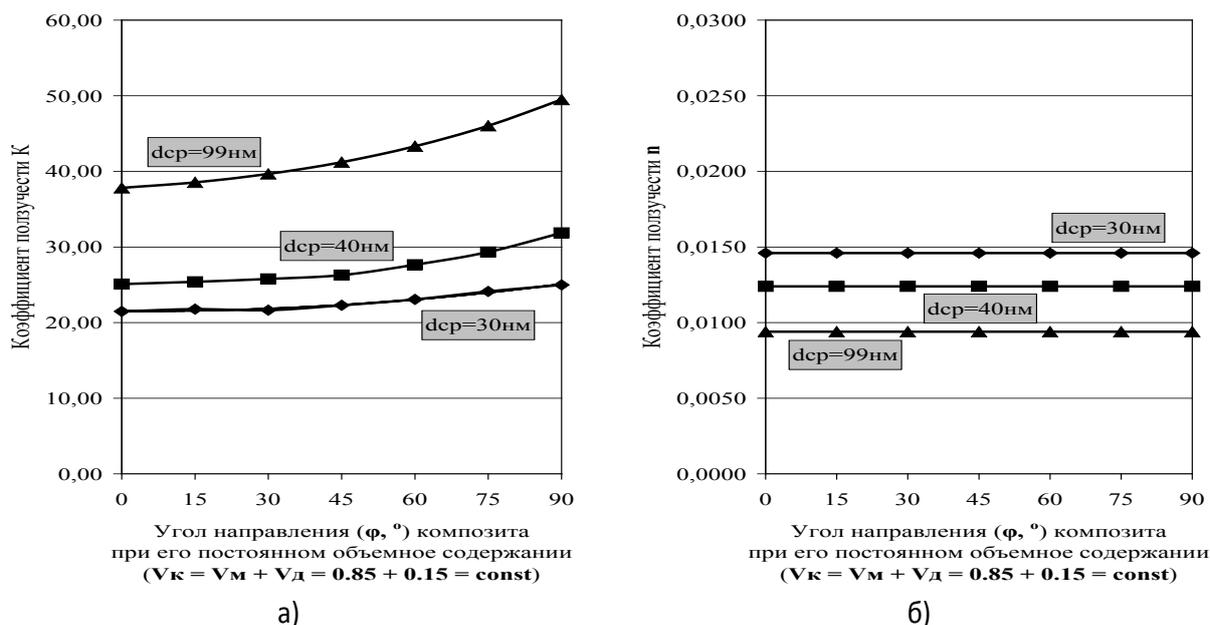


Рис. 3 – Взаимосвязь показателей ползучести K и n композита ($V_k = V_m + V_{\delta} = 0.85 + 0.15 = \text{const}$) в зависимости от угла направления (φ , °) при различной величине среднего диаметра (d_{cp}) наночастиц дисперсного наполнителя одной природы (технический углерод)

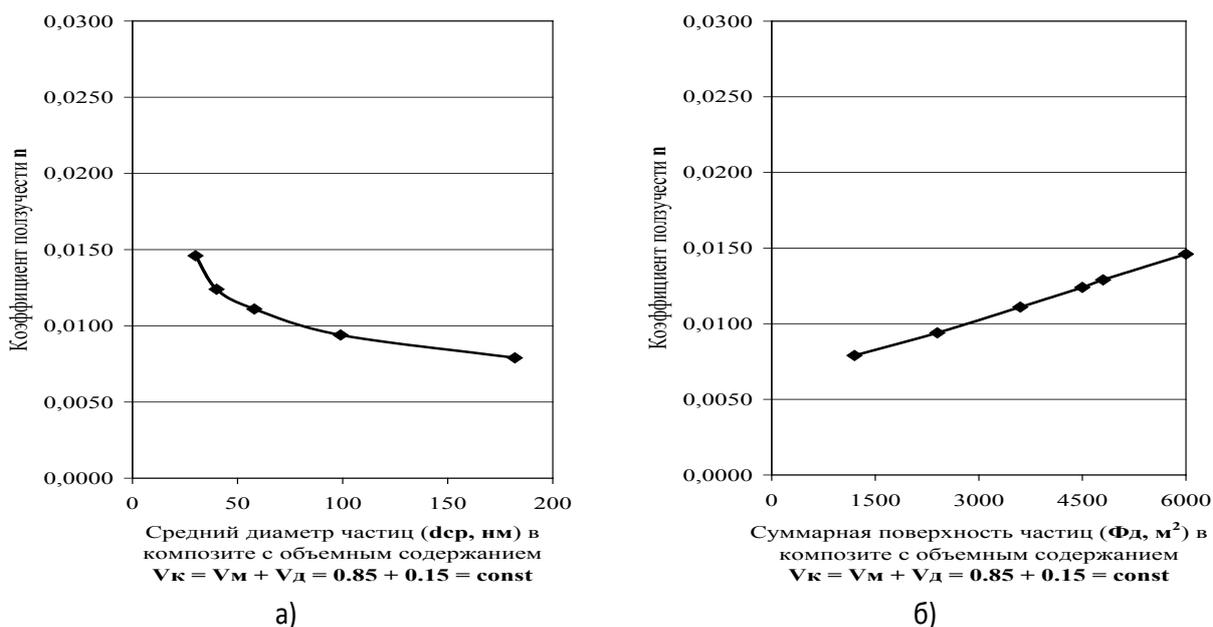


Рис. 4 – Взаимосвязь показателя ползучести n композита $V_k = V_m + V_{\delta} = 0.85 + 0.15 = \text{const}$ в зависимости от среднего диаметра частиц (d_{cp}) и суммарной площади поверхности (Φ_{δ})

Прежде всего, обращает внимание то обстоятельство, что по мере снижения размера среднего диаметра (d_{cp}) частиц имеет место увеличение суммарной площади поверхности (Φ_{δ}), отражаемое пропорциональным повышением значения показателя n . Однако данная зависимость не является линейной. Возможно, причиной тому является особенность механизма взаимодействия «полимерная матрица – дисперсный наполнитель».

Предположение Дж. Крауса и др. [18] об определяющем вкладе во взаимодействие «полимерная матрица – дисперсный наполнитель» физических связей, обеспечивающих прикрепление макромолекул каучука к поверхности наполнителя, находит свое подтверждение на примере характера поведения коэффициента ползучести n [19, 20].

Неизменность величины n имеет место вне зависимости как от процесса вулканизации, т.е. когда происходит формирование химических связей в массиве каучуковой матрицы (рис. 1, б), так и от анизотропной составляющей, которая, учитывая близкую к сфере форму частиц наполнителя, также определяется структурой матрицы (рис. 3, б).

Обозначив качественную зависимость, несомненный практический интерес представляет определение количественного соответствия между геометрическими параметрами составляющих частиц наполнителя и коэффициентом ползучести n . Совместное рассмотрение поведения величины n в зависимости от каждого из составляющих геометрические параметры факторов (рис. 4, а и рис. 4, б) позволяет выявить различие в характере проявления зависимостей, соответственно, нелинейной и линейной. Очевидное, на первый взгляд, несоответствие может быть объяснено, возможно, исходя из хорошо известной тенденции к агломерации дисперсного наполнителя, особенно явно проявляемой по мере снижения размера частиц (d_{cp}). В этом случае проявление нелинейности эмпирической зависимости « $n - d_{cp}$ » (рис. 4, а) может быть следствием образования структурированных агломератов, которые тем больше, чем меньше размер составляющих их частиц. Следствием результирующего нарушения физического взаимодействия и механического зацепления, сопровождаемое разрушением агломератов, «полимерная матрица – дисперсный наполнитель» является интегральное значение величины показателя n . Тогда как линейность эмпирической зависимости « $n - \Phi_d$ » позволяет (рис. 4, б) рассматривать данное соотношение в качестве количественной оценки уровня физического взаимодействия для данной пары компонентов композита «полимерная матрица – дисперсный наполнитель» (табл. 2).

Таблица 2 – Взаимосвязь коэффициента ползучести n и показателей площади технического углерода, используемого при моделировании полимерного композиционного наноматериала

Коэффициент ползучести n	Суммарная площадь поверхности (Φ_d), м ²	Удельная суммарная площадь поверхности (Φ_d/n), м ² /0.001
0.006	0	0
0.008	1500	750
0.010	3000	750
0.012	4500	750
0.014	6000	750

Анализ представленных данных позволяет рассматривать величину специально введенного геометрического параметра удельной суммарной площади поверхности (Φ_d/n), определяемого как отношение прироста суммарной поверхности к приросту значения коэффициента ползучести n , в качестве постоянной взаимодействия «полимерная матрица – дисперсный наполнитель». Данное допущение, безусловно, нуждается в проведении дополнительных исследований в части определения области применимости, объектов оценки, точности и т.п., однако сам факт проявления наноструктуры при механическом нагружении полимерных композитов не вызывает сомнения.

Таким образом, показана принципиальная возможность интерпретации результатов «традиционных» механических испытаний с точки зрения проявления наноструктуры полимерных композиционных материалов. Представлена качественная и количественная взаимосвязь показателей ползучести и геометрических параметров состояния наноструктуры. Определена целесообразность дальнейших действий по уточнению применимости в инженерной практике предложенного параметра удельной суммарной площади поверхности дисперсного наполнителя при ползучести (Φ_d/n) в качестве доступного средства диагностирования полимерного композиционного наноматериала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственная целевая научно-техническая программа «Нанотехнологии и наноматериалы» на 2010-2014 г.г. Постановление КМ Украины № 1231 от 28.10.2009.
2. Ратнер, М. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи [Текст] / М. Ратнер, Д. Ратнер. / Пер. с англ. А.В. Назаренко. – М.: Издательский дом «Вильямс», 2004. – 240 с.
3. Удовицкий, В.Г. О терминологии, стандартизации и классификации в области нанотехнологий и наномате-

- риалов [Текст] / В.Г. Удовицкий. // ФИП PSE. – 2008. – Т. 6, № 3-4. – Vol. 6, N. 3-4.
4. Справочник резинщика. Материалы резинового производства [Текст] / П.И. Захарченко, Ф.И. Яшунская, В.Ф. Евстратов, П.Н. Орловский. – М.: Химия, 1971. – 608 с.
 5. Ивановский, В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты [Текст] / В.И. Ивановский. — Омск: ОАО «Тех-углерод», 2004.
 6. Гаузер, Э. Технология резины [Текст] / Э. Гаузер. – М.: ОНТИ главн. ред. химической литературы. – 1936, Т. 1. – С.1-748 и 1937, Т. 2. – С.749-1456.
 7. Израелит, Г.Ш. Механические испытания резины и каучука [Текст] / Г.Ш. Израелит. — Л., М.: ГНТИ химической литературы, 1949. – 456 с.
 8. Резниковский, М.М. Механические испытания каучука и резины [Текст] / М.М. Резниковский, А.И. Лукомская. — М., Л.: Химия, 1964. – 528 с.
 9. Малкин, А.Я. Методы измерения механических свойств полимеров [Текст] / А.Я. Малкин, А.А. Аскадский, В.В. Коврига. – М.: Химия, 1978. – 330 с.
 10. Хасхачих, А.Д. Неразрушающий контроль качества эластомерных материалов и изделий [Текст] / А.Д. Хасхачих. – Днепропетровск: Пороги, 2000. – 268 с.
 11. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учеб. пособие [Текст] / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.
 12. Нильсен, Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций [Текст] / Л. Нильсен. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
 13. Дзюра, Е.А. Влияние адгезионной прочности связи между резиновой матрицей и волокном на ползучесть резиноволокнистых наполнителей [Текст] / Е.А. Дзюра, А.П. Науменко. – Киев: Композиционные полимерные материалы, 1986. – Вып. 30. – С. 16-19.
 14. Науменко, А.П. Влияние дисперсных и волокнистых наполнителей на ползучесть резин [Текст] / А.П. Науменко // Каучук и резина. – 1986. – №9. – С. 39.
 15. Науменко, А.П. Взаимосвязь конструкционных показателей эластомерных композиционных материалов при одноосном статическом растяжении [Текст] / А.П. Науменко // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – №1. – С. 96-100.
 16. Дзюра, Е.А. Резиноволокнистые композиты для малооперационных процессов изготовления шин [Текст] / Е.А. Дзюра, А.П. Науменко // Сборник трудов «Крупногабаритные шины для карьерных автосамосвалов и сельскохозяйственной техники». – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. – С. 90-99.
 17. Науменко, А.П. Уравнение ползучести резиноволокнистых композитов [Текст] / А.П. Науменко // БУ ВИНТИ «Депонированные научные работы». – 1987. – №4. – 15нх-87.
 18. Мэнсон, Дж. Полимерные смеси и композиты [Текст] / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг. – М.: Химия, 1979. – 440 с.
 19. Догадкин, Б.А. Химия эластомеров [Текст] / Б.А. Догадкин. – М.: Химия, 1972. – 392 с.
 20. Овчаров, В.И. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация [Текст] / В.И. Овчаров, М.В. Бурмистр, В.А. Тютин, В.В. Вербас, А.Г. Смирнов, А.П. Науменко. – М.: Изд. дом «САНТ-ТМ», 2001. – 400 с.