ВЛИЯНИЕ УРОВНЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НА СТРУКТУРУ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ МАТРИЦ

С.А. Хвостов, А.В. Рогалев, В.Б. Маркин, Е.С. Ананьева
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия

В последние годы все больший интерес проявляется к нанотехнологиям и наноматериалам с использованием ультрадисперсных частиц. Одним из возможных способов использования частиц является модификация термореактивных матриц с целью повышения их невысокой трещиностойкости и ударной вязкости. Традиционные методы модификации позволяют бороться с данным недостатком, но при этом обычно происходит падение жесткости и теплостойкости материала. Кроме того эффект от модификации в КМ нивелируется непрерывным наполнителем. Введение же ультрадисперсных частиц теоретически способно привести к комплексному повышению физико-механических характеристик термореактивных матриц и позволит транслировать улучшенные свойства матрицы в КМ на их основе.

Однако уникальные свойства ультрадисперсных частиц затрудняют их использование. Избыточная поверхностная энергия (до 2952 кДж/кг), являющаяся следствием огромной удельной поверхности (до 600м^2/г), заставляет частицы агрегироваться [1]. В процессе введения ультрадисперсных частиц в полимерную матрицу приходится сталкиваться с проблемой присутствия слишком крупных агрегатов в исходном порошке и избыточной агрегацией частиц в связующем, что приводит к необходимости диспергирования частиц.

Рассмотрим возможные варианты диспергирования агрегатов (рис. 1).

В идеальном случае агрегат можно разбить на отдельные ультрадисперсные частицы (рис. 1, а). Но подобное решение весьма трудоемко и обычно неосуществимо в реальных условиях производства. Наиболее целесообразен вариант, показанный на рис. 1, б, при котором происходит разбиение крупного агрегата на более мелкие, а также откалывание одиночных частиц.

В представленном варианте можно выделить два уровня распределения частиц. На первом уровне основу составляют элементарные ультрадисперсные частицы размером порядка 6 – 40 нм, на втором – устойчивые агрегаты частиц размером от ста нанометров до нескольких микрометров.

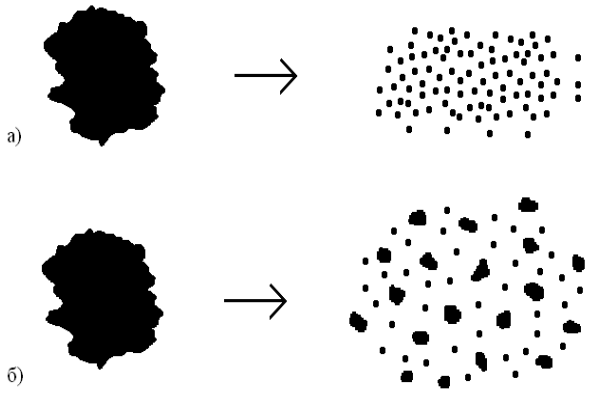

Рисунок 1 – Варианты диспергирования агрегата частиц

В полимерной системе могут присутствовать и другие уровни, состоящие, например из видимых невооруженному глазу частиц. Но такие крупные частицы желательно отсеивать.

В соответствии с уровнями распределения можно выделить два уровня усиления полимерного материала:

1. взаимодействия на микроуровне с отдельными частицами и их небольшими агрегатами, образовавшимися в ходе процессов совмещения компонентов и отверждения материала;

2. взаимодействия на макроуровне с более крупными агрегатами.

На микроуровне ультрадисперсные частицы за счет своей активности способны залечивать дефекты структуры полимерной матрицы (что приводит к росту степени однородности полимерного материала), повышать плотность сшивки полимерной сетки и адгезию к наполнителям [2]. Работу данных механизмов подтверждают факты, полученные в результате экспериментальных исследований. Динамико-механический анализ (ДМА) показал, что введение частиц в эпоксидную матрицу приводит к росту температуры стеклования на 10 – 15 °С. Ширина пика тангенса угла механических потерь (tgδ) в области главного релаксационного перехода при оптимальных степенях наполнения уменьшается в 2 – 3 раза, что свидетельствует о суще-

ственном росте однородности структуры материала. Также происходит повышение жесткости модифицированной матрицы, которое может говорить о росте плотности сшивки полимерной сетки, и адгезии к армирующим волокнам.

На макроуровне агрегаты частиц могут тормозить развитие трещин за счет увеличения затрат энергии на их продвижение, приводить к упорядочению структуры полимера в граничных слоях по сравнению с объемом. Но при этом следует избегать образования слишком крупных агрегатов, поскольку они приводят к росту дефектности структуры материала, являются опасными концентраторами напряжений [3 – 5].

Особенности влияния агрегатов ультрадисперсных частиц на структуру эпоксидной матрицы хорошо видны на микрофотографии поверхности разрушения полученных образцов (рис.2). Области полимера в окрестностях агрегатов радиально ориентированы по отношению к частицам (рис. 2,а) в отличие от объема, где подобного структурирования не наблюдается. Очень важно, что агрегаты и прилегающие к ним структурированные области полимера являются эффективными местами задержки фронта трещины, заставляют его огибать себя (рис. 2,б). Следовательно, образуются новые площади поверхностей разрушения, что приводит к увеличению длины фронта и росту энергии, необходимой для разрушения материала.

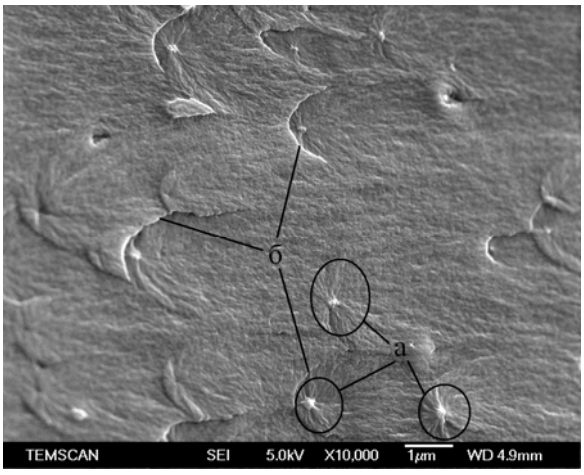

Рисунок 2 – Фотография поверхности разрушения отвержденного эпоксидного связующего, модифицированного ультрадисперсными частицами алмаза

Идеальный вариант распределения частиц и их агрегатов показан на рисунке 3,а. Изъятие частиц (рис. 3,б) или добавление новых (рис. 3,в) приведет к появлению структурных неоднородностей и, следовательно, росту дефектности материала.

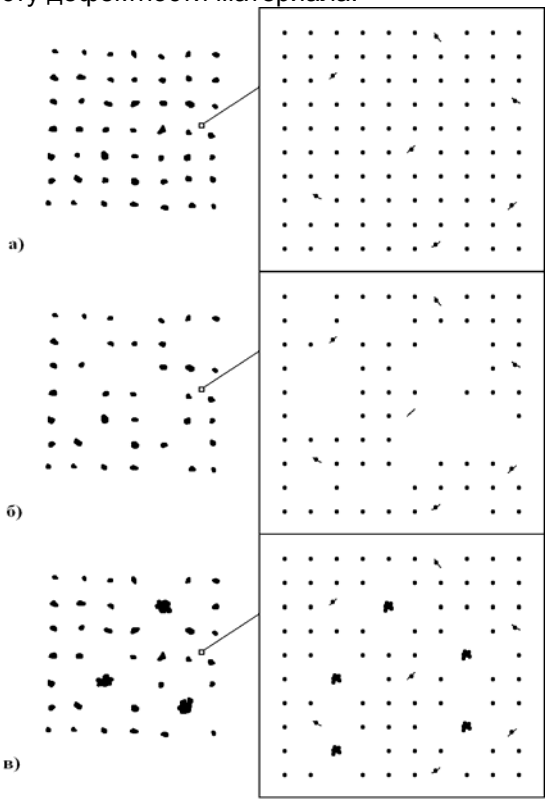

Рисунок 3 – Варианты распределения частиц и агрегатов в полимере на макро- и микроуровне

Таким образом, главная задача должна состоять в том, чтобы сформировать компонентный состав и параметры технологического процесса так, чтобы добиться распределения частиц, приближенного к идеальному. В целом, данная задача сводится к следующим пунктам:

1. определение оптимальной степени наполнения;
2. подбор наиболее эффективного способа диспергирования частиц и мощности диспергирующего воздействия;
3. поиск наилучших вариантов совмещения компонентов.

Определенную проблему представляет изменение параметров полимерной системы (температура, вязкость) в процессе отверждения материала, что может привести к избыточной агрегации, нарушению распределения частиц, полученного в связующем.

В работе [6] было рассмотрено соотношение, описывающее изменение радиуса

агрегата частиц R_a в процессе необратимой агрегации кластер-кластер:

$$R_a = \left(\frac{4 \cdot c_0 \cdot k \cdot T}{3 \cdot \eta \cdot m_0} \right)^{1/D} \cdot t^{1/D}, \qquad (1)$$

где c_0 – начальная концентрация частиц;

k – постоянная Больцмана;

T – температура;

η – вязкость среды;

m_0 – масса исходной частицы;

D – фрактальная размерность агрегата частиц;

t – время агрегации.

Увеличение c_0 в любом случае приведет к росту R_a. Это же можно сказать и о повышении температуры переработки T и уменьшении размеров частиц исходного порошка наполнителя (m_0). Увеличение вязкости расплава ослабляет агрегацию частиц наполнителя. Рост времени переработки t приведет к росту R_a. Очевидно, эти факторы могут быть очень важными при переработке полимерных матриц.

Отверждение термореактивных полимеров обычно осуществляется ступенчато, с выдержкой на заданных температурах. Необходимо заметить, что вязкость полимеров резко падает с ростом температуры выше. Регулируя количество ступеней, температуру на них и время выдержки, можно влиять на степень агрегации и, соответственно, механические характеристики получаемого материала.

Результаты исследований показали, что при правильном подборе параметров технологического процесса можно добиться комплексного роста большинства характеристик эпоксидной матрицы (прочность при сжатии, изгибе и межслоевом сдвиге, модуль упругости, ударная вязкость, температура стеклования) на 10 – 40%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта INTAS - AIRBUS № 040-80-6791.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Верещагин А. Л. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. – Бийск: Издво АлтГТУ, 2001. – 177 с.
2. Технология и эффективность модифицирования углепластиков углеродными наночастицами / Г.М. Гуняев, С.И. Ильченко, О.А. Комарова, И.С. Деев, В. М. Алексашин // Конструкции из композиционных материалов. – 2004. №4. – С. 77-79.
3. Ленг Ф.Ф. Разрушение композитов с дисперсными частицами в хрупкой матрице // Композиционные материалы. Т. 5. Разрушение и усталость. – М., 1978. – С. 11-57.
4. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. – 356 с.
5. Физика полимеров / Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель. Под ред. А.М. Ельяшевича. – Л.: Химия, 1990. – 432 с.
6. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Липатов Ю.С. Фрактальный анализ агрегации частиц наполнителя в полимерных материалах // Механика композитных материалов и конструкций. – 2003. – Т.8, №1. – С.144-157.