

05;12

Влияние формы частиц наполнителя на прочность полимерного композита

© В.И. Веттегрень,¹ А.Я. Башкарев,² М.А. Суслов³¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия³ Центральный научно-исследовательский институт материалов,
191014 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 20 сентября 2006 г.)

При введении порошковых наполнителей (металлических и полимерных) в поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (PDPO) прочность наполненных композитов уменьшается, а при введении отрезков волокон (стеклянных и полимерных) — растет. Исследования показали, что энергия активации разрушения композитов совпадает с энергией активации разрушения PDPO. Изменения прочности обусловлены зависимостью структурно-чувствительного параметра γ матрицы от концентрации и формы частиц наполнителя. С одной стороны, частицы наполнителя являются концентраторами напряжений, и их введение вызывает уменьшение прочности. Этот эффект преобладает для композитов, наполненных шарообразными частицами порошков. С другой стороны, при введении анизотропных частиц молекулы матрицы укладываются параллельно их оси, что вызывает уменьшение γ и рост прочности. Этот эффект является основным для композитов, наполненных отрезками волокон.

PACS: 62.20.-x

Введение

С целью вариации механических, теплофизических и трибологических свойств полимеров в них вводят наполнители, существенно изменяющие прочность. Это явление неоднозначно: в одних случаях при введении наполнителя прочность растет, в других — уменьшается. Чтобы выяснить причины этого явления, проведены исследования зависимостей прочности композита от формы частиц наполнителей (порошки и отрезки волокон) и их концентрации.

Методика эксперимента

В качестве матрицы использовался поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид, в качестве наполнителей — порошки (меди и политетрафторэтилена (PTFE) диаметром $\approx 1 \mu\text{m}$, алюминия диаметром $\approx 0.1 \mu\text{m}$) и отрезки волокон (угольного и стеклянного диаметром $\approx 6 \mu\text{m}$ и полиамидбензиимидазольного (РАВИ) диаметром $\approx 15 \mu\text{m}$, длина отрезков $\approx 3 \text{mm}$).

Интерес к этим композитам связан с тем, что они имеют низкий коэффициент трения, высокую износостойкость, технологичны в изготовлении и широко используются при создании узлов сухого трения изделий прецизионного машиностроения [1–4].

Для создания прочной адгезионной связи с матрицей наполнители подвергались специальной термохимической обработке [3,4]. Затем порошок PDPO смешивался

с ними в вибрмельнице и выдерживался под давлением в течение нескольких часов при температуре $\approx 520 \text{K}$.

Исследуемые образцы представляли собой бруски длиной — 55, шириной $b = 5$ и толщиной $h = 4 \text{mm}$. Прочность на изгиб измеряли при скорости нагружения $\dot{\sigma} \approx 10 \text{MPa/s}$ на разрывной машине ФМ-1000, время до разрушения $\approx 40 \text{s}$. Расстояние между опорами $l = 40 \text{mm}$. Разрывное напряжение σ_f рассчитывали по известной формуле [5]:

$$\sigma_f = \frac{3Pl}{2bh^2}.$$

Причины изменения прочности композитов при введении наполнителей

Исследования показали, что при введении порошков прочность композитов уменьшается, а отрезков волокон — растет (рис. 1, а).

Известно, что зависимость времени τ до разрушения твердых тел [6–11], и в частности наполненных композитов [12], от растягивающего напряжения σ при температуре T , описывается уравнением Журкова:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma\sigma}{k_B T}, \quad (1)$$

где $\tau_0 \approx 10^{-13} \text{s}$, k_B — константа Больцмана, U_0 — энергия активации разрушения, γ — структурно-чувствительный параметр, связанный с коэффициентом

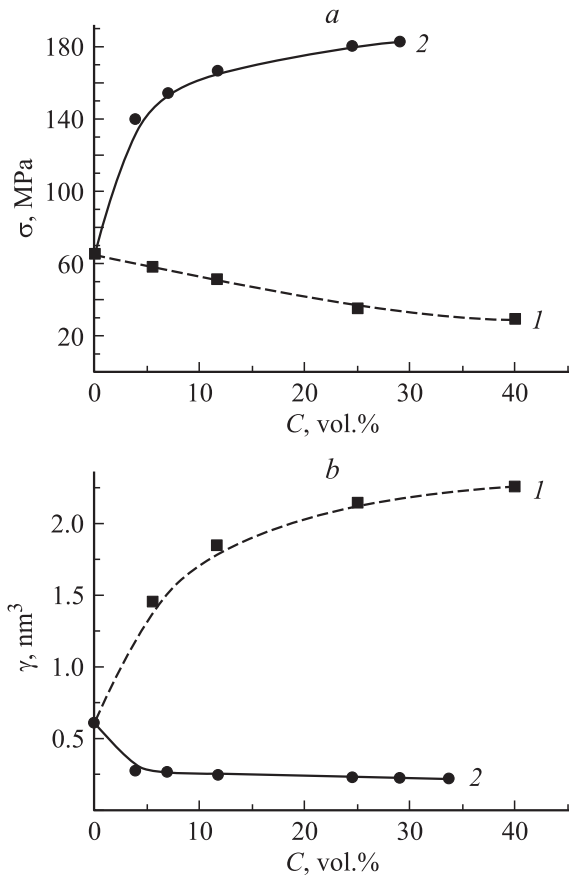


Рис. 1. Концентрационные зависимости прочности (а) и параметра γ (б) для композитов с матрицей из PDPO, наполненных порошком PTFE (1) и отрезками волокон RAB1 (2).

перенапряжений q и активационным объемом разрушения ΔV :

$$\gamma = q\Delta V.$$

Из уравнения (1) следует, что введение наполнителя может изменить либо энергию активации разрушения U_0 , либо параметр γ .

Как уже отмечалось, прочность композитов определялась при постоянной скорости нагружения $\dot{\sigma}$. Чтобы определить U_0 и γ в таких условиях, используем уравнение (1) и критерий суммирования повреждений Бейли [9–11]:

$$\int_0^{t_f} \frac{dt}{\tau[\sigma(t), T]} = 1, \quad (2)$$

где t_f — время до разрушения. Поскольку $\exp\left(\frac{\gamma\sigma}{k_B T}\right) \gg 1$, это выражение можно переписать в следующем виде:

$$\sigma_f(T) \approx \frac{U_0}{\gamma} - \left[\frac{k_B}{\gamma} \ln\left(\frac{\gamma\dot{\sigma}\tau_0}{k_B T}\right) \right] T, \quad (3)$$

где σ_f — прочность в условиях постоянной скорости нагружения.

Оказалось, что для исследованных образцов величина γ заключена в пределах 0.4–2.2 nm³. Поэтому при

вариации температуры от 300 до 400 К $\ln(\gamma\dot{\sigma}\tau_0/k_B T)$ изменяется \approx от 29 до 31. Для таких условий выражение (3) удобнее переписать как

$$\sigma_f(T) \approx \frac{U_0}{\gamma} - 30 \frac{k_B}{\gamma} T. \quad (4)$$

Из (4) следует, что зависимость прочности от температуры должна быть приблизительно линейной, что и наблюдается на опыте (рис. 2), как для матрицы PDPO, так и для композитов.

Прямые линии на рис. 2 отсекают от оси температур отрезок T_* , при котором прочность равна нулю. Из уравнения (4) имеем

$$U_0 \approx 30k_B T_*. \quad (5)$$

Оказалось, что в пределах погрешности значения U_0 для всех композитов одинаковы и совпадают с энергией активации разрыва молекул матрицы — $U_0 = 1.1 \pm 0.1$ eV. Следовательно, введение наполнителя приводит только к изменению структурно-чувствительного параметра γ матрицы. Значение этого параметра можно найти как

$$\gamma \approx -30k_B \left(\frac{\Delta\sigma_f}{\Delta T} \right)^{-1}. \quad (6)$$

При введении порошков γ увеличивается, а при введении отрезков волокон — уменьшается (рис. 1, б). Если допустить, что введение наполнителя не влияет на активационный объем ΔV , то полученные данные можно объяснить следующим образом.

С одной стороны, частицы наполнителя являются концентраторами напряжений. Одновременно при их введении уменьшается доля поперечного сечения матрицы, держащей нагрузку. Эти факторы обуславливают уменьшение прочности и соответственно увеличение γ для композитов, наполненных порошками.

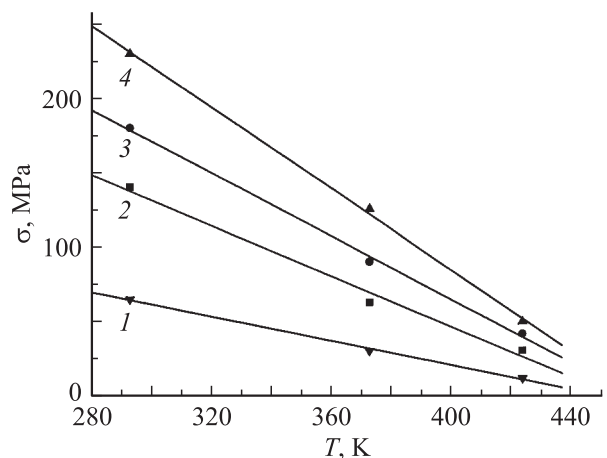


Рис. 2. Температурные зависимости прочности композита с различной концентрацией отрезков волокон из RAB1, vol.%: 1 — 0; 2 — 5; 3 — 20; 4 — 40.

С другой стороны, известно, что при прессовании и высокой температуре отрезки волокон укладываются преимущественно параллельно плоскости образца, а молекулы матрицы — параллельно оси волокон [13,14]. Поэтому при увеличении концентрации отрезков волокон растет ориентация молекул в матрице. В свою очередь, увеличение ориентации вызывает уменьшение параметра γ композита [6–11] и рост его прочности.

Рассмотрим эти явления более подробно.

Предположим, что изменение параметра γ при введении порошков связано, главным образом, с тем, что они являются концентраторами напряжений. Вычислим коэффициент напряжений от них как

$$q \approx \frac{\gamma_c}{\gamma_m},$$

где γ_c и γ_m — значения параметра γ для матрицы PDPO и композита. Будем полагать, что частицы порошков имеют вид шаров. Согласно теоретическим расчетам [5], напряжение около поверхности круглой поры в 3 раза превышает приложенное к телу и уменьшается на порядок на расстоянии, в ≈ 1.7 раза превышающем ее диаметр d . Чтобы сравнить результаты расчетов и измерений, построим зависимости параметра γ от среднего расстояния между поверхностями частиц наполнителя L . Вычислим L/d как

$$\frac{L}{d} = \frac{1}{\sqrt[3]{C}} - 1.$$

Зависимости $\gamma = f(L/d)$ приведены на рис. 3. При их рассмотрении следует учесть, что в зависимости от упругости наполнителя форма шаров под действием растягивающих напряжений будет изменяться различным образом. Так, в композите, наполненном порошком РТРЕ, модуль упругости которого в несколько раз меньше, чем матрицы, и шар будет деформироваться в эллипсоид с главной осью вдоль приложенной силы. Величина напряжений около такого эллипсоида меньше, чем около шара. Модуль упругости меди и алюминия, наоборот, больше, чем PDPO. Поэтому под действием растягивающих напряжений их форма остается круглой.

Из рис. 3 видно, что при увеличении L/d от 0.07 до 1.65 значение q для композита, наполненного „мягкими“ частицами РТРЕ, уменьшается \approx от 2.4 до 1.1, т.е. перенапряжения уменьшаются на порядок \approx от 1.4 до 0.1. Этот результат хорошо согласуется с рассчитанным.

Для композитов, наполненных частицами меди и алюминия, коэффициент q изменяется медленнее, чем для наполненного РТРЕ (рис. 3). Этот результат качественно согласуется с ожидаемым, но расстояние, на котором наблюдаются перенапряжения в ≈ 2 –4.5 раза превышает диаметр частиц наполнителей. Чтобы согласовать теорию и результаты измерений, следует допустить, что частицы меди и алюминия окружены более прочными, чем остальная матрица, граничными слоями. Толщину

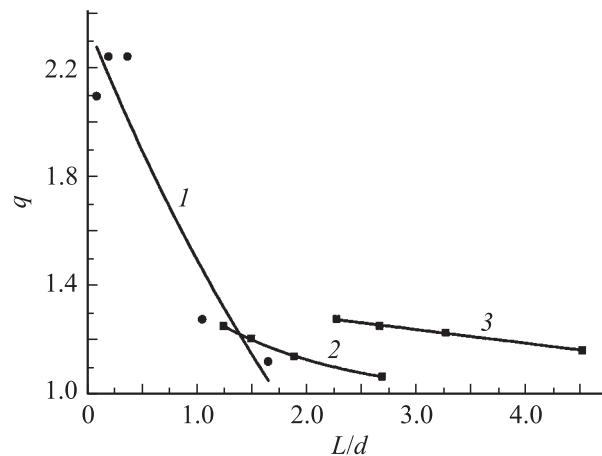


Рис. 3. Зависимости коэффициента перенапряжений q от среднего расстояния между поверхностями частиц порошков (в единицах диаметра частиц): 1 — РТРЕ; 2 — алюминий; 3 — медь.

таких слоев можно оценить следующим образом. Наименьшее значение коэффициента напряжений $q \approx 1.1$ достигалось на расстоянии L/d около частиц меди ≈ 4.4 , а алюминия — ≈ 2.7 . Согласно расчетам, такое значение коэффициента напряжений около шара достигается на расстоянии $L/d \approx 0.7$. Отсюда получим оценку толщины граничного слоя $L \approx d \cdot 4.4 \cdot 0.7 \approx 3 \mu\text{m}$ около частиц меди и $L \approx 0.3 \mu\text{m}$ — около частиц алюминия.

Таким образом, изменение параметра γ для композитов при введении порошков может быть объяснено на основе предположения, что частицы наполнителей являются концентраторами напряжений. Если полагать, что их форма имеет вид шара, то для количественного согласования теории и результатов измерений нужно также допустить, что около частиц металлов в матрице формируются граничные слои, толщина которых в ≈ 3 раза больше диаметра частиц порошка.

Перейдем к рассмотрению результатов, полученных при введении отрезков волокон. Как уже упоминалось, известно [13,14], что молекулы матрицы около поверхности раздела с волокнами укладываются параллельно их оси. Поскольку при ориентации прочность растет, то этот эффект должен приводить к уменьшению γ . Предположим, что отрезки волокон уложены параллельно друг другу, и оценим среднее расстояние между их поверхностями L как

$$\frac{L}{d} \approx \frac{1}{\sqrt{C}} - 1.$$

На рис. 4 показана зависимость величины γ от L/d . Видно, что в таких координатах экспериментальные точки для композитов, наполненных различными типами волокон, уложились на единую универсальную зависимость. При увеличении L/d от ≈ 0.7 до 8 значение γ монотонно возрастает \approx от 0.22 до 0.29 nm^3 , но остается

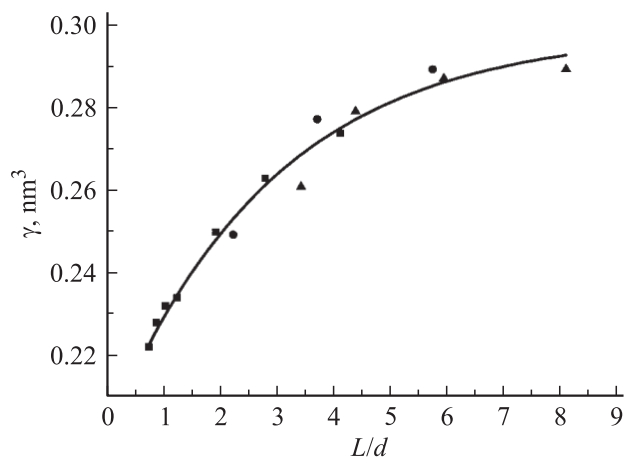


Рис. 4. Зависимость параметра γ от среднего расстояния между поверхностями отрезков волокон (в единицах диаметра волокон): ■ — РАВИ; ● — стеклянные; ▲ — угольные.

приблизительно в 2 раза меньше, чем для ненаполненной матрицы $\approx 0.6 \text{ nm}^3$. Следовательно, граничный слой не имеет резкой границы, так как диаметр волокон составлял в среднем $\approx 10 \mu\text{m}$, толщина граничного слоя превышает $80 \mu\text{m}$. Этот результат согласуется с данными исследований граничных слоев полимеров на поверхности металлов, выполненных ранее при помощи ИК-спектроскопии [15,16], согласно которым толщина граничных слоев может достигать $100 \mu\text{m}$.

Таким образом, изменение параметра γ при введении частиц наполнителей представляет собой результат действия двух противоположных явлений. С одной стороны, они являются концентраторами напряжений. Это свойство частиц обуславливает уменьшение прочности и увеличение γ для композитов, наполненных шарообразными частицами порошков. С другой стороны, около анизотропных частиц наполнителей — отрезков волокон — молекулы матрицы укладываются преимущественно параллельно их оси. Это явление, наоборот, вызывает уменьшение параметра γ и рост прочности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-08-01216а).

Список литературы

- [1] Суслов М.А., Белов А.М. и др. // Библиографический (анот.) указатель отечественных и зарубежных материалов. 1987. Т. 3. № 10. С. 324–330.
- [2] Суслов М.А., Луинович Л.Н., Орехова Г.А., Юдкин Б.И. // Открытия. Изобретения. 1976. № 42. С. 73.
- [3] Суслов М.А., Луинович Л.Н. // Открытия. Изобретения. 1976. № 38. С. 92.
- [4] Суслов М.А., Луинович Л.Н., Орехова Г.А. // Открытия. Изобретения. 1976. № 28. С. 93.
- [5] Лурье А.И. Теория упругости. М.: Наука, 1970. 939 с.
- [6] Журков С.Н. // Вестн. АН СССР. 1957. № 11. С. 78–84.

- [7] Zhurkov S.N. // J. Fract. Mech. 1965. Vol. 1. P. 311–320.
- [8] Журков С.Н. // Вестн. АН СССР. 1968. Т. 3. С. 46–52.
- [9] Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. // УФН. 1972. Т. 106. № 2. С. 193–228.
- [10] Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- [11] Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб: Политехника, 1993. 475 с.
- [12] Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Суслов М.А. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 9. С. 1619–1624.
- [13] Семенович Г.М. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров. Киев: Наук. думка, 1972. 258 с.
- [14] Gabaraeva A.D., Regel V.R., Filipov N.N., Leksovskij A.M. // Faserforschung und Textiltechnik. 1978. Bd 29. N 1. S. 13–21.
- [15] Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Лебедев А.А. // Мех. композ. мат. 1990. № 6. С. 978–983.
- [16] Веттегрень В.И., Новак И.И., Кулик В.Б. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 5. С. 893–898.