УДК 691.537

СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ОРГАНООПОЛИМЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ

У.Ш.Азыгалиев
E.mail. ksucta@elcat.kg

Дисперсиялык-толтурулган композиттердин түзүмдүк-модификациялыр rehekeieylfus кабыл алынган моделдин негизинде курулуш органополимеркомпозиттердин теориялык жактан бекемдигинин негиздери каралат.

Рассматриваются основы теоретической прочности строительных органополимеркомпозитов на основе структурногй модификации дисперсно-наполненных композитов.

It is hereby shown theoretical strengths of construction organopolimercomposites on the basis of the approved pattern of structural-mechanical structure of annular-filled composites.

Классифицируя структурные параметры армированных органополимеркомпозитов, авторы /1/ предлагают подразделять их на микроструктурные (направление армирующих слоев, их количество и т.д.), объемные (коэффициент армирования и т.д.), микроструктурные (развитость поверхности, вид микроструктуры), субмикроструктурные параметры матрицы и характеристики компонентов композита. При этом не указывается на необходимость учитывать структуру распределения армирующих элементов в объеме композита, что, на наш взгляд, может оказаться существенным для свойств армированного полимеркомпозита.

Экспериментальному определению расстояния между частицами дисперсной фазы посвящено значительное количество работ /1, 2/.

Авторами предложены приближенные оценки средней величины расстояния между частицами /3/. Для равномерного регулярного расположения частиц наполнителя в композите была предложена формула /3/ для определения среднего расстояния между частицами наполнителя – «α».

$$\alpha = \frac{1-\varphi_{об}^{\ 1/3}}{N^{1/3}},$$

(1)

где $\varphi_{об}$ – объемная доля наполнения; N – число частиц наполнителя в удельном объеме композита. Другая формула приближенной оценки величины «α» для случая частиц одного размера, расположенных в композите, предложена в работе /4/:

$$\alpha = \left[\left(\frac{200+L_н}{1{,}91L_н}\right)^{1/3} - 1\right]d,$$

(2)

где $L_н$ – весовая доля наполнителя; d – диаметр или толщина частиц наполнителя.

В реальных дисперсно-наполнительных системах наполнитель имеет разнообразную форму и сложное распределение по размерам. Возможны также флуктуации в концентрации наполнителя в композите за счет различия в энергиях взаимодействия между частицами наполнителя и связующим. То есть в наполненном материале существует некоторое распределение по расстояниям между частицами наполнителя. Поэтому в /1, 2, 3/ были предложены формулы для приближенной оценки расстояния между частицами наполнителя в дисперсно-наполненном материале для эллипсоидных частиц, частиц произвольной формы, при различном их диаметре (распределении по диаметрам) и степени наполнения.

Все приведенные формулы позволяют рассчитать только порядок величины расстояния между частицами наполнителя в композите и не позволяют количественно охарактеризовать флуктуации расстояний между частицами дисперсной фазы.

Флуктуации расстояний между частицами дисперсной фазы характеризуют степень агломерированности этих микрочастиц в гетерогенной системе. Для количественной характеристики распределения по размерам кластеров полистирольных сфер было предложено рассчитывать параметр

$$b = 1 - \sum \chi_n / \chi_0, \quad (3)$$

где χ_n – мольная доля кластеров, содержащих n сфер; χ_0 – мольная доля исходных сфер. Параметр «b» характеризует сферы, не входящие в кластеры, и не может быть использован для полной количественной оценки степени агломерированности микрочастиц дисперсной фазы в гетерогенных системах.

Большинство способов переработки композиционных материалов включает процессы течения суспензий твердых частиц в жидких связующих при расплавах полимеров. Поэтому значительная часть теоретических расчетов модулей упругости композиций основана на теории вязкости смесей.

Первым уравнением, теоретически описывающим поведение гетерогенных композиций, было уравнение Эйнштейна для вязкости суспензий с низкой концентрацией твердых частиц /5/

$$\eta = \eta_1 (1 + k_E \varphi_{об}), \quad (4)$$

где η и η_1 – соответственно вязкость суспензии и жидкой фазы; k_E – коэффициент Эйнштейна; $\varphi_{об}$ – объемная доля твердых частиц. В последующих работах /5, 6/ предложены уравнения для описания вязкости смесей со средней и высокой концентрацией сферических частиц. Предложенное уравнение для вязкости различных дисперсий можно использовать при любой концентрации твердых частиц. Это уравнение для относительной вязкости, известное под названием уравнения Муни, имеет вид:

$$\ln(\eta / \eta_1) = \frac{k_E \varphi_{об}}{1 - \varphi_{об} / \Phi_m},, \quad (5)$$

где k_E – константа (коэффициент Эйнштейна или характеристическая вязкость), равна 2,5 для жестких сфер, диспергированных в матрице; $\varphi_{об}$ – объемная доля твердых частиц в смеси; Φ_m – максимальная объемная доля частиц при их наиболее плотной упаковке.

Наиболее важным с точки зрения упругих свойств дисперсно-наполненного композита является объемная доля наполнения, форма частиц и адгезия на границе раздела матрица – наполнитель.

Из вышеизложенного следует, что влияние флуктуаций плотности наполнителя (т.е. распределения его в объеме композита) на физико-механические свойства количественно не исследовалось. Недостаточно изучены также детальные аспекты влияния как среднего размера наполнителя, так и его распределения по размерам и в объеме на механизмы деформирования и разрушения дисперсно-наполненных полимерных систем. В то же время совокупность рассмотренных данных указывает на чрезвычайную важность перечисленных факторов в формировании деформационно-прочностного поведения строительного материала.

Таким образом, при исследовании структурной организации наполнителя в дисперсно-наполненных полимерных композитах недостаточно широко применяются геометрические методы анализа структур. Флуктуации в распределении наполнителя в объеме дисперсно-наполненного материала оцениваются, в основном, качественно. В то же время совокупность рассмотренного материала показывает влияние различных технологических условий получения дисперсно-наполненного материала на распределение наполнителя в объеме композита, что существенно сказывается на его физико-механических и деформативных свойствах. Однако количественный подход к анализу этой важной цепочки взаимосвязей (технология → структурная организация наполнителя → свойства) не применялся. Это является одной из причин того, что в настоящее время не удается достаточно однозначно выделить влияние на свойства материала таких важных факторов, как характеристики матричного полимера, свойства наполнителя и его распределение в композите и по размерам, взаимодействие на границе раздела матрица – наполнитель и ряда других.

В связи с этим актуальной задачей является разработка количественной методики оценки флуктуаций в распределении наполнителя, важно также разработать критерии сравнения таких флуктуаций для композитов, полученных при различных технологических режимах.

Чрезвычайно важной для материаловедения дисперсно-наполненных систем является цепочка взаимосвязей:

Технология	Структура	Свойства

Известно, что при одноосном армировании композита для модуля композита ($E_к$) справедливо следующее правило смеси:

$$E_k = E_a \varphi_a + E_м (1-\varphi_a), \quad (6)$$

где $E_а$ – модуль упругости армирующего материала (стеблей); $E_м$ – модуль упругости матрицы; $\varphi_а$ – объемная доля арматуры.

При появлении факторов ориентации и длины армирующего материала Кохом при определении $E_к$ было предложено уравнение, применимое к нашим параметрам:

$$E_k = k_{эф} E_a \varphi_a + E_м (1-\varphi_a), \quad (7)$$

где $k_{эф}$ – $C_0 \cdot C_L$; C_0 – фактор ориентации;

$$C_L = 1 - \frac{\tan g\left(\beta \cdot \frac{\bar{l}_a}{2}\right)}{\beta \cdot \frac{\bar{l}_a}{2}}$$ – фактор длины арматуры;

$$\beta = \left[\frac{2\pi G_m}{E_a A_a \ln(R/r)}\right]^{\frac{1}{2}},$$

где $G_м$ – модуль сдвига матрицы; $A_а$ – сечение арматуры; R – среднее расстояние между частицами; r – радиус стеблей арматуры. С учетом полной функции распределения по длинам уравнение (7) можно обобщить:

$$E_k = C_0 \sum_{j=1}^{n} E_a (\varphi_a)_j \left[1 - \frac{\tan g\beta \cdot l_j/2}{\beta \cdot l_j/2}\right] + E_m (1-\varphi_a). \quad (8)$$

На рис. 1.1 приведена зависимость $k_{эф}$ от объемной доли наполнения рассмотренных композиций. Из сопоставления теоретической и экспериментальной кривых видно, что эффективность усиления исследованных систем намного ниже ожидаемой. Расчетные значения $k_{эф}$ получены из уравнения (7) по формуле

$$k = C_0 \sum_{j=1}^{n} \left[1 - \frac{\tan g\beta \cdot l_j/2}{\beta \cdot l_j/2}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot (\varphi_a)_j, \quad (9)$$

где n – число разбиений. «C_0» полагали близким к 1.

В то же время с ростом наполнения наблюдается некоторое возрастание $k_{эф}$. При возрастании наполнения ухудшается ориентация армированного материала, уменьшается ($l\varphi/\alpha$) и возрастает агломерированность наполнителя. Первые два фактора однозначно ведут к падению $k_{эф}$, из чего следует, что для увеличения $k_{эф}$ существенным оказывается наличие в структуре пучков (агломератов) армирующих материалов или лубяного волокна, вызывающих повышение эффективности работы волокна стеблей за счет более равномерного нагружения тонких прослоек полимера в агломерате. Этот результат для дисперсного наполнителя отличается от поведения наполненной системы /41/, где наличие агломератов практически не приводит к возрастанию модуля по отношению к регулярной структуре наполнения.

Существенная разница абсолютных значений $k_{эф}^{эксп}$ и $k_{эф}^{теор}$ в значительной степени объясняется неправомерностью предположения, что в исследованных системах $C_0 \approx 1$ (рис.1).

При анализе поведения композиций в области предельных напряжений рассматривали зависимость прочности $\sigma_р$ и ударной вязкости образцов без надреза от объемной доли наполнения с учетом структурных факторов. На рис. 2 приведены значения $\sigma_p^{ком} / \sigma_p^{м}$ для исследованных композиций.

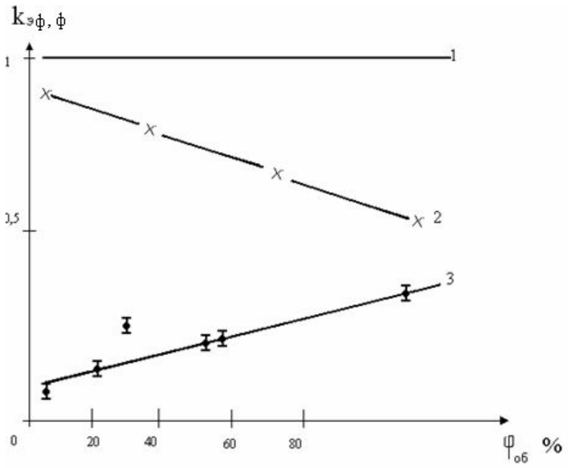

Рис. 1. Зависимость $k_{эф}$ от объемной доли наполнителя $\varphi_{об}$:
1 – непрерывная схема армирования; 2 – расчет по уравнению (7);
3 – экспериментальная зависимость

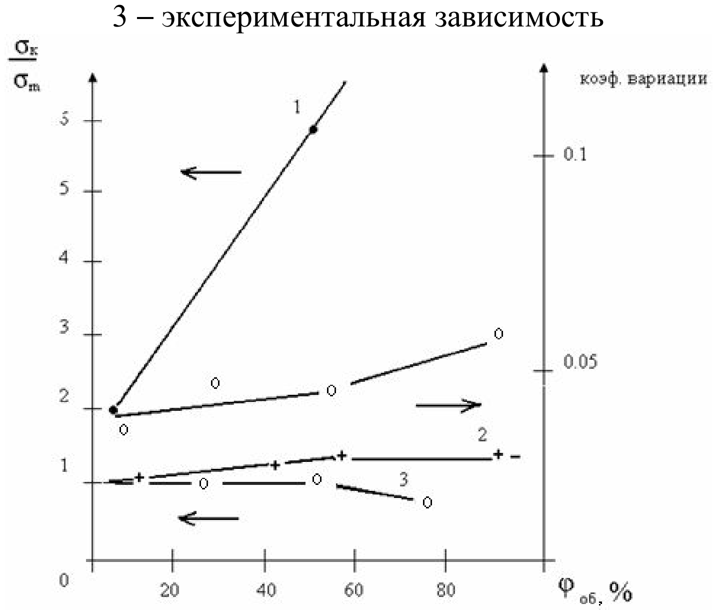

Рис. 2. Зависимость относительной прочности композита
от объемной доли наполнения:

1 – теоретическая зависимость; 2 – $\sigma^{к}_{отн}$ для композиции;

3 – $\sigma^{м}_{отн}$ для матрицы

Теоретическая кривая (1) на рис. 2 получена из уравнения

$$\sigma_k = \eta \cdot \tau \left(l_{\varphi} / d \right) \cdot \varphi_a + \sigma_{м}(1-\varphi_a), \quad (10)$$

где τ – предел текучести на сдвиг матрицы, МПа; η – фактор ориентации, полученный с учетом критической длины армирующего стебля $l_{кр}>l$. При расчете фактор ориентации полагали равным 1. Наблюдаемое существенное различие теоретической зависимости и экспериментальных данных в значительной степени обусловлено слабой передачей нагрузки на армирующий материал в случае матрицы (уравнение (10) представляет абсолютную адгезию между компонентами композита) и возможным влиянием неучтенного фактора ориентации.

Список литературы

1. О расчете расстояния между частицами наполнителя в композиционных материалах. – Ташкент: ТАСИ, 1998. – № 2. – С. 23-25.
2. Lox Hl. The Ela sticity and strength of Paper and other Fibrous Materials. Brit. J. Appl. Physics, 2000, vol. 3.
3. Lox Hl. The Ela sticity and strength of Paper and other Fibrous Materials. Brit. J. Appl. Physics, 2000, vol. 3.
4. Жиров С.Г. О распределении расстояний между частицами наполнителя в полимере //Механика полимеров. 1993. – № 5. – С. 9-56.
5. Mooney M. The Viscosity of a Concentrated Suspension of Spherical Particles J. Colloid Sci., 1991, vol. 6, № 1, p. 162-170.
6. Engels K. Die Dosierung fur Spanenbeleimungsmiscer unter Beriicksichtigung von Gewichts und Volumendosierung. Holz als Rohund Werkstoff, 4, 1999. – S. 102-110.
7. Маневич Л.И., Отмян В.Г. Математическое моделирование упругопластического деформирования дисперсно-наполненных композиционных материалов // Докл. РАН. – 2003. – С.806-809.